

N° D'ORDRE :
321

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR RENÉ LECUIR

1^{re} THÈSE. — MISE EN FORME ET FRITTAGE CÉRAMIQUE DES OXYDES DÉPOURVUS
DE PLASTICITÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 février 1951 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL, *Président.*
WYART, *Examineurs.*
CHRÉTIEN, }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1951

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat

LECUIR

Prénoms :

René, Lucien

(éventuellement):

Nom de jeune fille : _____

Date de la soutenance : _____

Numéro d'ordre : _____

LECUIR (René). — Mise en forme et frittage céramique des oxydes dépourvus de plasticité. — *Paris*, Imp. Gauthier-Villars, 1951. In-4°, 31 pages, avec figures.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1951. N° 321.

LECUIR (René). — Mise en forme et frittage céramique des oxydes dépourvus de plasticité. — *Paris*, Imp. Gauthier-Villars, 1951. In-4°, 31 pages, avec figures.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1951. N° 321

LECUIR (René). — Mise en forme et frittage céramique des oxydes dépourvus de plasticité. — *Paris*, Imp. Gauthier-Villars, 1951. In-4°, 31 pages, avec figures.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1951. N° 321.

LECUIR (René). — Mise en forme et frittage céramique des oxydes dépourvus de plasticité. — *Paris*, Imp. Gauthier-Villars, 1951. In-4°, 31 pages, avec figures.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1951. N° 321.

LECUR

Nom du Candidat

René, Lucien

Prénoms :

(éventuellement)

Nom de jeune fille :

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre :

LECUR (René). — Mise en forme et frittage céramique des oxydes dépourvus de plasticité. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 1931. In-4°, 31 pages, avec figures.

Tab. Ing.-Doc. Paris, 1931, No 321.

LECUR (René). — Mise en forme et frittage céramique des oxydes dépourvus de plasticité. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 1931. In-4°, 31 pages, avec figures.

Tab. Ing.-Doc. Paris, 1931, No 321.

LECUR (René). — Mise en forme et frittage céramique des oxydes dépourvus de plasticité. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 1931. In-4°, 31 pages, avec figures.

Tab. Ing.-Doc. Paris, 1931, No 321.

LECUR (René). — Mise en forme et frittage céramique des oxydes dépourvus de plasticité. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 1931. In-4°, 31 pages, avec figures.

Tab. Ing.-Doc. Paris, 1931, No 321.

N° D'ORDRE :

321

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR RENÉ LECUIR

1^{re} THÈSE. — MISE EN FORME ET FRITTAGE CÉRAMIQUE DES OXYDES DÉPOURVUS
DE PLASTICITÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 février 1951 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL,	<i>Président.</i>
WYART,	} <i>Examineurs.</i>
CHRÉTIEN,	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1951

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... A. CHÂTELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	†	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SCHAEFFER.....	†	Physiologie des fonctions.
A. DENJOY.....	†	Théorie des Fonctions.	LAFFITTE.....	†	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	†	Géographie physique et géologie dynamique.	FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. DARMOIS.....	†	Enseignement de Physique.	COULOMB.....	†	Physique du globe.
ROBERT LÉVY.....	†	Physiologie comparée.	M ^{me} COUSIN.....	†	Biologie animale (P. C. B.).
HENRI VILLAT.....	†	Mécanique des fluides et applications.	CHRÉTIEN.....		Chimie (P. C. B.).
			DRACH.....		Zoologie.
			KASTLER.....		Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	†	Chimie organique.	CHATELET.....	†	Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH.....	†	Mécanique physique et expérimentale.			
PAUTHENIER.....	†	Electrotechnique générale.	EPHRUSSI.....	†	Génétique.
DE BROGLIE.....	†	Théories physiques.	WURMSER.....	†	Biologie physico-chimique.
JOB.....	†	Chimie générale.	BAUER.....	†	Chimie-Physique.
PRENANT.....	†	Anatomie et Histologie comparées.	RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
COMBES.....	†	Physiologie végétale.	GAUTHERET.....		Biologie végétale (P. C. B.).
GARNIER.....	†	Géométrie supérieure.	LUCAS.....		Physique.
PÈRES.....	†	Mécanique rationnelle.	A. THOMAS.....		Évolution des êtres organisés.
HACKSPILL.....	†	Chimie minérale.	ARNULF.....		Optique appliquée.
LAUGIER.....	†	Physiologie générale.	MAX MORAND.....		Physique.
TOUSSAINT.....	†	Technique aéronautique.	SOLEILLET.....		Physique.
M. CURIE.....	†	Physique (P. C. B.).	FORTIER.....	†	Mécanique expérimentale des fluides.
G. RIBAUD.....	†	Hautes températures.			
CHAZY.....	†	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DANJON.....	†	Astronomie.
			FROMAGEOT.....	†	Chimie biologique.
CROZE.....	†	Physique théorique et Physique céleste.	LAPORTE.....	†	Physique générale et Radio-activité.
DUPONT.....	†	Théories chimiques.			
VALIRON.....	†	Calcul différentiel et calcul intégral.	JANET.....		Mathématiques générales.
BARRABÉ.....	†	Géologie structurale et Géologie appliquée.	PETIT.....	†	Biologie maritime.
VAVON.....	†	Analyse et mesures chimiques.	QUENEY.....	†	Météorologie et dynamique atmosphérique.
G. DARMOIS.....	†	Calcul des probabilités et Physique mathématique.			
JACQUES BOURCART.	†	Géographie physique et Géologie dynamique.	GALLIEN.....		Biologie animale (P. C. B.).
AUBEL.....	†	Chimie biologique.	EICHORN.....		Biologie végétale (P. C. B.).
M ^{me} JOLIOU-CURIE.	†	Physique générale et Radio-activité.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P. C. B.).
PLANTEFOL.....	†	Botanique.	LAVAL.....		Physique (P. C. B.).
CABANNES.....	†	Recherches physiques.	M ^{me} CAUCHOIS.....		Chimie-Physique.
GRASSÉ.....	†	Évolution des êtres organisés.	THELLIER.....		Physique du Globe.
PRÉVOST.....	†	Chimie organique.	AUDUBERT.....		Électrochimie.
BOULIGAND.....	†	Application de l'analyse à la Géométrie.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
CHAUDRON.....	†	Chimie appliquée.	GRIVET.....	†	Radioélectricité.
WYART.....	†	Minéralogie.	PONCIN.....		Mécanique des Fluides.
TEISSIER.....	†	Zoologie.	THIERY.....	†	Mécanique appliquée.
MANGENOT.....	†	Biologie végétale.	DUBREIL.....		Mathématiques générales.
P. AUGER.....	†	Physique quantique et relativité.	QUELET.....		Chimie (P. C. B.).
MONNIER.....		Physiologie générale.	CAGNIARD.....		Géophysique appliquée.
PIVETEAU.....	†	Géologie.	CHAMPETIER.....		Chimie appliquée.
ROCARD.....	†	Physique.	CUVILLIER.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
H. CARTAN.....	†	Calcul différentiel.			
			JUNG.....		Pétrographie.
			TRILLAT.....		Physique (P. C. B.).
			WIEMANN.....		Chimie (P. C. B.).
			LICHNEROWICZ.....		Mathématiques.
			JACQUINOT.....		Physique (P. C. B.).
			VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
			DESTOUCHES.....		Théories Physiques.
			PRUVOST.....	†	Géologie.

Secrétaire..... CH. MONIER



A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR PAUL PASCAL

MEMBRE DE L'INSTITUT

En témoignage de respectueuse affection
et de reconnaissance

A

MONSIEUR MAURICE PONTE

DIRECTEUR GÉNÉRAL DE LA COMPAGNIE GÉNÉRALE DE TÉLÉGRAPHIE SANS FIL

Hommage de respectueux dévouement

Ce travail a été exécuté aux Laboratoires du Centre Puteaux de la Compagnie générale de Télégraphie sans Fil. Je prie Messieurs les Professeurs Wyart et Chrétien, qui ont bien voulu faire partie de mon Jury, d'agréer mes vifs remerciements. Je remercie aussi Monsieur le Professeur Chaudron de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude.

J'adresse à Monsieur Violet, Directeur du Centre Puteaux, l'expression de mes sentiments reconnaissants pour l'appui et l'amitié qu'il m'a toujours témoigné.

Je remercie Monsieur Danzin et Monsieur Devaux de l'aide qu'ils m'ont apporté et n'oublierai pas l'agréable esprit d'équipe du personnel du Centre Puteaux.

PREMIÈRE THÈSE.

MISE EN FORME ET FRITTAGE CÉRAMIQUE DES OXYDES DÉPOURVUS DE PLASTICITÉ

SOMMAIRE.

Ce travail traite de la mise en forme et du frittage céramique des oxydes dépourvus de la plasticité caractéristique des argiles. Ce résultat est atteint par l'intermédiaire de diverses additions organiques suivant la technique de mise en forme utilisée : moulage, filage, travail sur le tour, chacune de ces techniques ayant ses caractéristiques propres. Les procédés décrits permettent le frittage d'un oxyde dont le mécanisme peut alors être étudié dans des conditions où interviennent un nombre de variables plus faible que dans la céramique classique. Toutes choses égales d'ailleurs, on constate que pour que le retrait permette d'obtenir un rapport d'homothétie constant entre les dimensions de l'aggloméré fritté, il est nécessaire d'assurer pratiquement entre les divers agglomérés et aux divers points d'un même aggloméré une même densité apparente ; de plus, l'élimination des produits volatils doit se faire sans

détruire les contacts résultants de l'agglomération.

Dans ces conditions, l'aggloméré de la poudre d'un oxyde peut conduire à un produit fritté étanche par recristallisation dans un large domaine de température. Le retrait est d'autant plus grand et la température nécessaire est d'autant plus faible que les cristallites de la poudre initiale sont eux-mêmes plus petits. Les contacts plus importants établis entre les surfaces des grains par une pression élevée diminuent le retrait et abaissent la température de frittage. Ces deux variables se retrouvent dans le frittage d'un mélange de plusieurs oxydes en présence d'une phase vitreuse. L'étanchéité est assurée à une température d'autant plus basse que des contacts plus nombreux entre les surfaces des constituants permettent un développement plus rapide des réactions entre solides donnant naissance à la phase vitreuse (C. D. U. 621.315.612).

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DES TECHNIQUES DE MISE EN FORME DES PRODUITS CÉRAMIQUES.

1. Mouillage et agglomération des poudres. Emploi des solides organiques fusibles.

1.1. PLASTICITÉ ET CÉRAMIQUE. — Une masse solide ou semi-solide comme l'argile humide peut être plus ou moins déformée par une force mécanique sans perdre sa cohésion et sans que la masse montre une tendance à reprendre sa forme initiale. C'est dans ce sens que l'on emploie généralement le terme « plasticité » en céramique.

Le mélange d'une poudre quelconque et d'un liquide, même s'il présente une certaine plasticité ne suffit pas pour que la masse puisse être traitée par les techniques de mise en forme céramiques et donner, comme l'argile, des matières cohérentes et dures par séchage, puis par traitement thermique. C'est pourquoi Le Chatelier [1] définissait encore, il y a quelques dizaines d'années, l'industrie céramique comme celle des produits argileux.

Bien que les argiles restent les plus abondants et les moins coûteux des produits naturels, les demandes de l'industrie des produits réfractaires et de l'industrie électrique ont conduit progressivement à développer certaines fabrications dans lesquelles on diminue et même écarte totalement l'emploi des argiles. C'est pour cette raison que F. Singer [2] propose de définir les céramiques comme des produits fabriqués avec toutes sortes de matières minérales qui sont d'abord façonnées à la main ou par d'autres méthodes et ensuite durcies par cuisson. Une telle définition comprend à la fois l'utilisation de matières naturellement plastiques ou non plastiques, de métaux ou de composés minéraux.

1.2. AGGLOMÉRATION DES PRODUITS NON ARGILEUX. — En 1910, Schwerin [3] déposait deux brevets sur la mise en forme des matières non plastiques par coulage. Dans cette technique, on transvase dans un moule absorbant, généralement en plâtre, une suspension stable et fluide de la poudre que l'on veut mouler. L'absorption du liquide par les parois du moule détermine à la surface la formation d'une couche solide plus ou moins épaisse. Après élimination de l'excès de la suspension, la couche laissée par le solide sur les parois du moule se raffermi puis se détache par dessiccation. Schwerin a constaté qu'il était possible d'obtenir des suspensions, à l'état de sol, de substances électronegatives au moyen d'un traitement par des matières basiques

et des substances électropositives au moyen d'un traitement par les matières acides. C'est à partir du procédé Schwerin que s'est développée l'industrie de l'alumine frittée. On obtient par coulage d' Al_2O_3 la mise en forme de pièces dont l'étanchéité est assurée par un traitement à 1800° , température inférieure par conséquent à 2050° , point de fusion de l'alumine.

Nous avons recherché un procédé général permettant le travail des matières non plastiques. La première partie de cet exposé est l'étude et la description de solutions nouvelles apportées à ce problème.

1.3. TRAVAUX DE SPRING SUR L'AGGLOMÉRATION DES POUDRES. — Dès 1881, un Mémoire de W. Spring [4] montrait, qu'à des pressions variables, des métaux comme Pb, Bi, Sn, Zn, Al, des sels comme KCl, NaCl, PbCl_2 , MgI_2 , des corps organiques comme la cire, la gomme arabique, l'amidon, après avoir été préalablement réduits en poudre, s'aggloméraient sous l'action d'une pression suffisante. Cet auteur montrait, en outre, que l'agglomération était d'autant plus facile, c'est-à-dire s'effectuait à une pression d'autant plus basse, que la matière à agglomérer était moins dure. En particulier, les sels hydratés s'aggloméraient sans difficulté mais ne donnaient plus que très difficilement des agglomérés après leur déshydratation.

1.4. L'ÉTAT DE SURFACE DES OXYDES ET LEUR AGGLOMÉRATION. — Les essais d'agglomération des oxydes montrent que ceux-ci ont un comportement similaire à celui observé par Spring sur les sels métalliques. Hydratés, ils s'agglomèrent sous des pressions variant de 100 à 1000 kg : cm^2 ; calcinés, ils ne s'agglomèrent plus. Il en est des oxydes anhydres cristallisés comme des oxydes calcinés.

Cependant, les oxydes calcinés se réhydratent parfois au contact de l'humidité atmosphérique. Par exemple, nous avons pu mouler une magnésie calcinée rebelle à l'agglomération sous forme d'échantillons cylindriques plans de très faible épaisseur après l'avoir stockée pendant trois ans. Sa perte au feu, primitivement de 7 %, était alors de 24 %.

L'étude de la transformation de la surface de la magnésie par diffraction électronique montre que sa surface est recouverte de l'hydrate défini $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou brucite, de structure lamellaire [5].

Par contre, une alumine calcinée, dont la perte au feu est de 15 % après stockage dans les mêmes conditions, ne peut être agglomérée.

Mais si l'on utilise l'hydrargilite qui constitue un hydrate défini, l'agglomération est possible avec les

mêmes restrictions sur l'épaisseur de l'échantillon que précédemment; il est donc nécessaire qu'il existe à la surface de l'échantillon une couche d'une certaine épaisseur qui présente sous l'action de la pression une déformation qui corresponde tout au moins à l'élimination des gaz adsorbés à la surface des grains de la poudre.

On conçoit que ce résultat puisse être atteint si la couche superficielle est d'origine colloïdale. C'est pourquoi on a proposé un grand nombre d'adhésifs organiques colloïdaux pour faciliter l'agglomération.

Freundlich [6] a montré, d'autre part, qu'il est possible d'agglomérer la poudre de quartz au moyen d'une solution de lécithine. Il explique l'action de la lécithine en fonction de l'élimination d'une couche gazeuse à la surface du quartz, couche gazeuse dont il a constaté l'existence.

1.5. TECHNIQUE D'AGGLOMÉRATION PAR L'EMPLOI DES SOLIDES ORGANIQUES FUSIBLES. — Nous avons

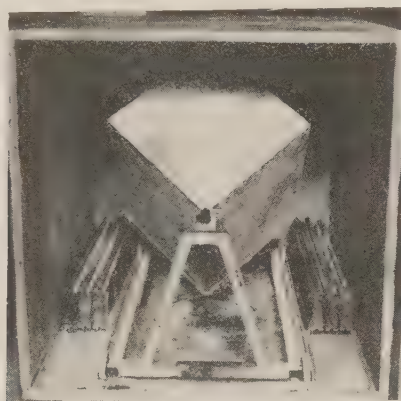


Fig. 1. — Mélangeur cubique utilisé pour l'enrobage des poudres non plastiques par les solides organiques fondus avant l'agglomération.

cherché à mettre au point une méthode générale d'agglomération des poudres non plastiques en les additionnant de solides organiques. Dès 1940 Arthur Marshall et Mac Intosh avaient obtenu le brevet anglais n° 519.885 basé sur le même principe, qui n'a été connu en France qu'en 1945.

L'agglomération n'est possible que si l'on a réalisé préalablement le mouillage et simultanément l'enrobage des grains de la poudre par le solide organique. Ce résultat est obtenu par brassage de la charge minérale et du solide organique à une température supérieure au point de fusion de ce dernier. Nous avons constaté que le mouillage de la poudre est facilité par la faible tension superficielle du solide fondu. La mesure au moyen du tensiomètre Leconte du Nouy des tensions superficielles de l'urée et de la stéarine, à

une température de 150° montre que ces deux corps sont caractérisés à cette température par les valeurs respectives de 40 et 35 dynes : cm².

Le mode opératoire varie avec la nature du solide organique utilisé pour l'enrobage et la conductibilité thermique de la charge minérale.

L'enrobage par la stéarine ou la cérésine peut être effectué dans un pétrin-malaxeur type Werner à une température supérieure de quelques dizaines de degrés au point de fusion du corps organique.

Le même procédé ne peut être appliqué à l'urée qui se décompose assez rapidement au-dessus de son point de fusion. Pour éviter toute surchauffe locale, nous avons utilisé [7] un mélangeur cubique, tournant autour d'un axe qui ne constitue pas pour lui un axe de symétrie. Ce mélangeur tourne à une vitesse de 1 t : s dans une étuve dont la température est réglée à 150° (fig. 1). Dans ces conditions, le mélange des deux poudres tombe régulièrement pendant la rotation sur les parois chaudes du mélangeur. Pour une même durée du traitement, qui est, en général, de 45 mn, les grains de la poudre sont entourés d'un film de même épaisseur, même si la charge minérale est caractérisée par une mauvaise conductibilité thermique.

Dans tous les cas, la poudre, après refroidissement, est tamisée (tamis 100 à 250). Le tamis 100 est fait d'un fil de 0,12 mm; le nombre de mailles au centimètre carré est 1344 et l'ouverture des mailles 0,153 mm. Pour le tamis 250, le diamètre du fil est 0,05 mm, le nombre de mailles au centimètre carré 8405 et l'ouverture des mailles 0,059 mm. La poudre s'agglomère sous une pression comprise entre 100 et 2 000 kg : cm².

Pendant la cuisson de l'aggloméré, le solide organique fond à nouveau. La teneur dans l'aggloméré en corps organique doit être assez faible pour que ce dernier ne s'effondre pas sous son propre poids. Cette teneur peut atteindre 20 % du poids de la poudre pour le corindon ou le périclase et doit être réduite à 10 % pour des poudres denses comme le tungstène.

Ce procédé présente le caractère général cherché, et s'applique indifféremment aux oxydes hydratés, calcinés, fondus ainsi qu'aux poudres métalliques dont le mouillage par le solide fondu s'effectue sans difficulté.

1.6. CAS D'UN MOUILLAGE IMPARFAIT PAR LE SOLIDE FUSIBLE. —

Cependant, dans le cas particulier de l'argile séchée à 110°, le mouillage de la poudre d'argile par le solide fusible s'effectue difficilement. Au cours du séchage, en effet, l'eau hygroscopique retenue entre les lamelles argileuses est

remplacée par l'air. Ces capillaires sont trop fins pour qu'il soit possible au solide fondu d'y pénétrer.

Cette difficulté ne présente pas d'inconvénient pratique car il suffit d'utiliser l'argile, soit préalablement calcinée, soit humide. Dans ce dernier cas, l'élimination de la vapeur d'eau au moment où le film d'urée fondue est déjà formé, entraîne la pénétration de l'urée fondue dans les capillaires et permet un mouillage satisfaisant.

Il en est de même pour les poudres de surface exceptionnellement grande comme le carbonate de magnésie léger et le Kieselguhr.

Un mouillage insuffisant des grains de la poudre facilite l'apparition du défaut désigné en céramique sous le nom de « feuilleteage », dont le mécanisme sera analysé plus loin.

1.7. RELATION ENTRE LE MOUILLAGE DE L'ARGILE ET SA PLASTICITÉ. — Nous avons constaté [8] que le film formé à la surface des grains par mouillage a pour effet de diminuer les frottements entre ceux-ci au moment de l'agglomération. Il en résulte pour un même poids de poudre un tassement plus grand de l'aggloméré. C'est ainsi que, dans le cas d'une magnésie calcinée agglomérée au moyen de 20 % d'urée, la hauteur de l'aggloméré sous une pression de $1000 \text{ kg} : \text{cm}^2$ est le quart de la hauteur de la poudre dans le moule avant l'agglomération. Le tassement est seulement la moitié de la hauteur primitive avec la même matière première sans urée, pour la même pression, sans qu'il en résulte la formation d'un aggloméré cohérent.

Les gaz présents entre les grains de la poudre ou adsorbés à sa surface sont, en effet, comprimés par la pression et se détendent dès que celle-ci cesse de s'exercer. S'il en est bien ainsi, on doit trouver une augmentation de la plasticité de l'argile en fonction d'un mouillage plus ou moins parfait de sa surface par l'eau. Or, il est connu que l'argile, après sa sortie de la carrière, doit être conservée un temps minimum de trois semaines en suspension dans l'eau ou un temps plus prolongé à l'air humide pour posséder sa plasticité maxima. Cette opération est désignée sous le nom de pourrissage, parce qu'elle correspond à une fermentation des produits organiques qui accompagnent généralement l'argile naturelle.

Le nombre des fentes qui se produisent pendant le travail sur le tour ou pendant le séchage avant le pourrissage est important. Ces défauts disparaissent après le pourrissage. Celui-ci a donc pour effet la suppression des défauts de mouillage. Les colloïdes formés par fermentation sont des agents mouillants. La relation entre le temps de contact et les caractères acquis s'explique même si l'on envisage une

évaporation de l'eau pendant les jours de faible degré hygrométrique; M^{lle} A. Pockel [9] a montré, en effet, en partant de produits beaucoup plus hydrophobes, que les surfaces ainsi libérées présentent un caractère hydrophile et que ce caractère est d'autant plus marqué que la durée de contact antérieure à l'évaporation est elle-même plus longue. Nous avons constaté, d'autre part, qu'une ébullition très courte de l'argile en suspension aqueuse tendait à lui communiquer les mêmes propriétés que le pourrissage.

En résumé, on doit considérer un mouillage parfait de la poudre à agglomérer par un liant organique ou celui de l'argile par l'eau comme correspondant aux meilleures conditions de façonnage céramique.

1.8. CARACTÉRISTIQUES DE LA TECHNIQUE D'AGGLOMÉRATION PAR LES SOLIDES ORGANIQUES FUSIBLES. —

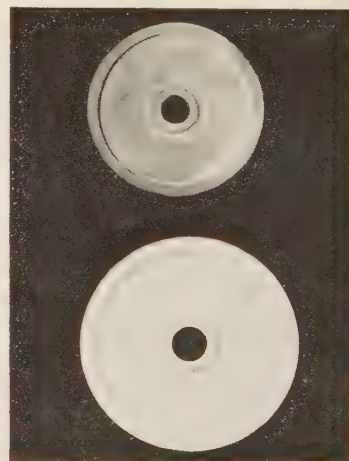


Fig. 2. Dimensions d'un même échantillon avant et après cuisson correspondant à un retrait linéaire de 15 %.

L'expérience montre qu'on ne peut obtenir d'échantillons corrects après cuisson (c'est-à-dire ayant une forme homothétique de la forme primitive après retrait, sans déformation ni rupture), que si ceux-ci ont une faible épaisseur correspondant à la hauteur entre le fond du moule et la surface du piston exerçant la pression.

L'épaisseur maximum varie avec le retrait de l'échantillon. Elle peut être de plusieurs centimètres pour une composition sans retrait ou de faible retrait. Elle est de l'ordre du centimètre pour une composition de fort retrait, par exemple 15 % de retrait linéaire. Des retraits de cet ordre sont obtenus dans les fabrications utilisant l'argile, mais sous faible pression d'agglomération. Jusqu'ici, il n'avait pas été possible, avec ces retraits élevés, d'éviter

des fentes de l'échantillon après cuisson en agglomérant sous des pressions de $1000 \text{ kg} : \text{cm}^2$. Ce résultat peut être cependant atteint à condition d'assurer une répartition régulière de la poudre dans le moule avant l'agglomération pour les pièces de faible épaisseur. La figure 2 représente des disques en oxyde de titane destinés à la fabrication de condensateurs plans avant et après cuisson. Le diamètre du disque est de 80 mm après cuisson, le retrait linéaire de 15 % après agglomération au moyen de 20 % d'urée sous une pression de $1000 \text{ kg} : \text{cm}^2$.

D'autre part, pour un faible retrait, ce procédé permet d'obtenir une remarquable régularité des dimensions des échantillons. La figure 3 représente des pièces en magnésie utilisées comme entretoises dans les lampes radio. Leur retrait linéaire est 6 % à $\pm 0,25$ % près. La distance entre axes varie seu-

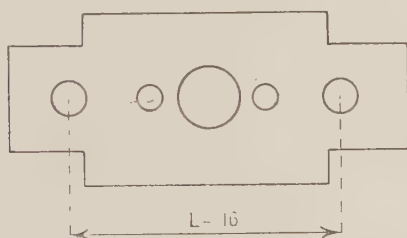


Fig. 3. — Distance entre axes mesurée L sur des échantillons de magnésie.

lement de 18 040 à 18 080 μ . Le montage de ces pièces et leur utilisation ont été donnés dans un article des *Annales de Radioélectricité* [10].

Enfin, par ce procédé, la cohésion assurée par le film du solide organique est suffisante pour permettre l'usinage des agglomérés avant cuisson.

Il est nécessaire de préciser les causes qui limitent les dimensions des échantillons par l'étude du mécanisme de leur agglomération.

2. Mécanisme de l'agglomération des poudres sous pression.

En utilisant un moule de 80 mm de profondeur et de 20 mm de diamètre, nous avons observé, dans l'agglomération de la poudre placée dans ce moule, que l'effet de la pression se propage à partir de la surface du piston, mais sans nécessairement atteindre les grains de la poudre placés dans le fond du moule. Par suite, quand l'épaisseur de l'échantillon croît (en général pour une épaisseur de l'ordre du double du diamètre), la partie inférieure de l'aggloméré ne présente pas une cohésion suffisante et s'effrite pendant le démoulage. Ce phénomène observé par

F. Sauerwald [11] pour les poudres métalliques, prend, pour les poudres d'oxydes, une importance primordiale.

De plus, l'air présent entre les grains n'est pas total ment éliminé sous l'effet des pressions élevées. Sa détente au moment où la pression cesse de s'exercer sur le piston, est nettement perceptible pour les échantillons de trop grande épaisseur.

En outre, si l'on travaille sur une poudre assez sèche et légère (Al_2O_3 calcinée par exemple), la pénétration du piston dans le moule détermine le départ d'une partie de l'air présent entre les grains, en les entraînant partiellement. Lorsque le moule présente un évent, le phénomène est assez marqué pour entraîner un jet de la poudre par ce dernier. Lorsque le moule ne possède pas d'évent, le très faible jeu existant entre le piston et le corps du moule constitue un évent naturel qui permet un départ, au moins partiel, de l'air présent entre les grains les plus proches.

Par suite, l'introduction d'un même poids de la même poudre dans le même moule dans plusieurs expériences successives ne suffit pas pour obtenir, sous une même pression, des échantillons de même volume. En général, la plasticité de la poudre est insuffisante pour assurer son égale répartition dans le moule. Par contre, les résultats sont satisfaisants en remplissant le moule d'un excès de poudre, excès éliminé par arasement.

Nous avons poursuivi [12] ces expériences en utilisant des poudres comme l'urée pulvérisée ou des oxydes calcinés comme Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , rendus agglomérables au moyen du traitement par l'urée préalablement décrit.

Le moule est en acier trempé, constitué par cinq éléments cylindriques annulaires de 30 mm de haut et de 90 mm de diamètre intérieur. Ces cinq éléments s'encastrent les uns dans les autres et peuvent être remplis successivement par arasement. Entre chaque couple de ces éléments on interpose, en outre, un anneau plan de même diamètre et de 2,5 mm de hauteur; ces anneaux permettent d'intercaler entre deux volumes identiques de poudre, une mince couche de la même poudre préalablement teintée. Le fond du moule assure un joint étanche et il peut, ainsi que le piston, présenter à volonté une surface plane, concave ou convexe. La force de pression exercée pouvait varier de 10 à 100 t. Une coupe verticale de l'aggloméré suivant l'axe du cylindre donne les figures géométriques ci-jointes, en fonction de la force des surfaces pressantes.

La figure 4 montre que l'allure du phénomène est analogue à celle observée antérieurement par M. M. Balchin sur les poudres métalliques [13].

L'allure des surfaces colorées obtenues est indépendante de la nature de la poudre et de la pression

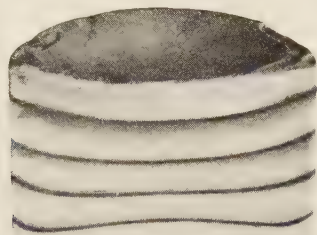


Fig. 4. — Piston plan, fond plan.

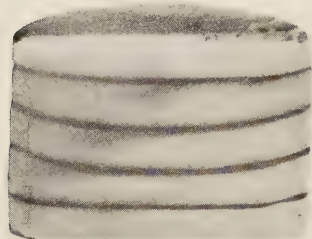


Fig. 5. — Piston convexe, fond convexe.

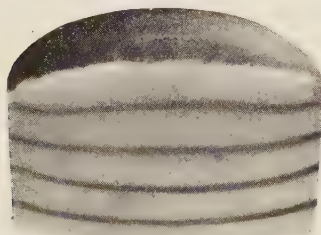


Fig. 6. — Piston concave, fond concave.

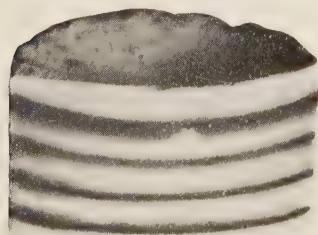


Fig. 7. — Piston convexe, fond concave.

Fig. 4, 5, 6, 7. — Agglomérés de poudre d'urée, séparée initialement en volumes égaux par des lignes équidistantes de poudre colorée, en fonction de la forme du piston et du fond du moule.

utilisée. Elle n'est pas modifiée lorsqu'on utilise l'argile pulvérisée seule. Dans tous les cas, les parties saillantes facilitent le départ de l'air et accentuent

l'écrasement, alors que les parties rentrantes jouent un rôle inverse. On observe une tendance au parallélisme entre les surfaces pressantes et celles limitant un même volume primitif de la poudre.

Les frottements, pour une même pression, sont d'autant plus élevés que la poudre est plus abrasive. En utilisant un moule d'acier ordinaire, une pression de $500 \text{ kg} : \text{cm}^2$ sur l'alumine calcinée suffit à déterminer des arrachements sur la paroi du moule à la hauteur de la surface du piston. On entend simultanément un bruit de grippage caractéristique correspondant à la détente de l'air comprimé le long des parois entre les grains de la poudre, la paroi du moule et la paroi du piston.

Pour une pression déterminée, on observe le déve-

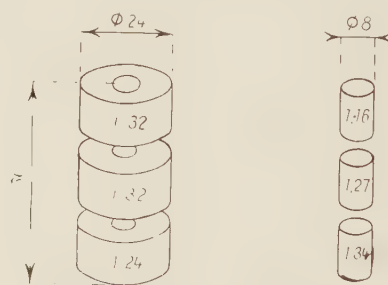


Fig. 8. — Différences de densité des fragments d'un tore et d'un cylindre découpés dans un même échantillon d'urée.

loppement d'une structure lamellaire sur les matières premières les plus variées.

Nous avons poursuivi ultérieurement ces expériences dans le but de déterminer avec plus de précision la relation existant entre les frottements et l'air enfermé dans l'aggloméré, et plus particulièrement utilisé la poudre d'urée en raison de la facilité avec laquelle il est possible de découper les agglomérés et de mesurer la densité des éprouvettes ainsi obtenues.

Il n'est possible de reproduire les valeurs obtenues qu'en assurant, d'une part le remplissage du moule par arasement et, d'autre part, la verticalité rigoureuse du piston en le fixant au nez de la presse. Lorsque ces conditions sont respectées, les variations de densité observées au sein des agglomérés d'urée portent sur deux unités de la première décimale. Pour les échantillons cylindriques, comme par exemple celui de la figure 8, les zones les plus denses sont localisées au pourtour de l'aggloméré pressé par la surface du piston et à la partie centrale de l'échantillon reposant sur le fond du moule les zones les moins denses à la partie centrale de l'aggloméré. M. Balchin [13] a trouvé sur les poudres métalliques, en déterminant la dureté shore par rebondissement, une répartition similaires des densités.

Ces différences de densité sont d'autant plus grandes que la pression est plus élevée et la poudre plus abrasive. Pour des poudres à grandes surfaces, la localisation de l'air dans les zones de faibles

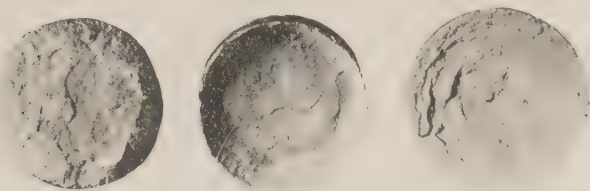


Fig. 9.

1 et 2 sont les fragments d'un même échantillon dont la rupture s'est effectuée pendant la cuisson. 1 correspond à la partie de l'échantillon reposant primitivement sur le fond du moule, 2 à la partie supérieure de l'échantillon dont la face plane a été pressée par le piston. 3 est la partie supérieure d'un échantillon dont la rupture s'est effectuée pendant l'agglomération. La forme de la surface de rupture est moins accentuée que pour l'échantillon précédent et présente l'allure généralement observée.



Fig. 10. — IV montre le caractère complémentaire des fragments 1 et 2.

densités pour une forte pression et une épaisseur relativement faible est souvent suffisante pour déterminer la rupture de l'aggloméré. Le même défaut s'observe parfois, non au démoulage, mais après la cuisson. Dans les deux cas, l'allure de la surface de rupture est une surface plus ou moins hémisphérique dont la convexité est tournée vers la face de l'échantillon pressée par la surface du piston. Cette surface est d'autant plus voisine de celle d'un tronc de cône surbaissé que la pression pour laquelle s'est produit le phénomène est plus forte (fig. 9 et 10) et tend vers une surface plane pour les faibles pressions.

Pour des échantillons très proches de l'étanchéité aux liquides, on peut déterminer les zones les plus poreuses en fonction de l'intensité de la coloration déterminée par l'absorption de fuchsine. La zone de porosité maximum se trouve au centre de la surface de rupture concave de l'échantillon.

Lorsque les tensions résultant du retrait de l'échan-

tillon sont faibles, c'est-à-dire lorsque le retrait ne détermine pas la rupture de l'échantillon, ou lorsque la hauteur de l'échantillon est assez grande pour que les frottements diminuent la réaction du fond du moule, les échantillons cylindriques présentent, après cuisson, une forme tronconique dont la plus grande base est celle sur laquelle s'est exercée l'action du piston (fig. 11).

Nous n'avons pu faire les mêmes expériences sous vide. Les dimensions du moule sont, en effet, importantes en raison du tassement élevé de la poudre. Spring [4] cependant, a observé sous vide le développement de la structure feuilletée à partir de plomb comme matière première. La présence de l'air dans l'aggloméré n'est donc pas nécessaire au développement de cette structure. D'autre part, Daubrée [14] a déterminé les conditions nécessaires à la production de cette structure à partir de l'argile. Selon lui, il est nécessaire que la substance puisse éprouver des glissements et s'étendre par un commencement de laminage et qu'elle présente un degré particulier de plasticité; trop sèche elle se brise; trop molle, elle se lamine sans que les feuillets puissent s'isoler.

Pour une certaine valeur de la pression, variable avec la nature de la poudre, se produit l'écrasement d'une partie des grains. C'est pour cette raison que la surface d'un aggloméré au contact du piston, présente un poli supérieur à celui de la face placée sur le fond du moule, pour une hauteur suffisante de l'échantillon.

Nous avons observé, d'autre part, que la pénétration du piston progresse par à-coups lorsqu'elle s'exerce sur une poudre assez sèche et abrasive.

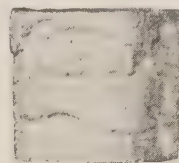


Fig. 11. — Structure en gradins d'un échantillon de magnésie. La face supérieure est celle sur laquelle s'est exercée l'action du piston pendant le moulage.

Sur la figure 11, on trouve après cuisson le souvenir de cette progression dans la structure en gradins de l'échantillon.

Le développement de la structure stratifiée s'explique par le coincement dans un plan horizontal des grains de matière soumis à la pression verticale. La surface formée par les grains de la poudre après arasement ne peut être rigoureusement assimilée à un

plan. Sous l'action de la pression, les premiers grains entrant en contact avec la surface du piston se comportent par rapport aux grains voisins à la façon d'un coin. A un moment donné, les pressions sur les points de tangence sont plus considérables que sur la face initiale. L'ensemble de la masse tend alors à s'allonger latéralement, et comme la pression de la matière dans le plan horizontal est plus forte que dans le plan vertical du fait du coincement des grains, il en résulte une structure lamellaire de la matière dans le sens horizontal. Ceci est d'autant plus net que la poudre est composée de grains de même dimension.

Au sein de la masse pulvérulente, la pression se répartit suivant le réseau de lignes continues constituées par les grains en contact. Lorsque la résistance des parois du moule vient arrêter tout glissement latéral, le tassement de la poudre ne peut plus s'effectuer que par l'écrasement des colonnes de grains qui s'interposent entre la surface du piston et le fond du moule. Lorsque cet écrasement se produit, la position réciproque des grains se trouve remaniée en même temps que s'effectue une avance du piston. On obtient la structure assez exceptionnelle de la figure 11 par suite de solutions de continuité brutales dans le remaniement de la position des grains. En général, le tassement de la poudre présente, pour l'opérateur, l'allure d'un phénomène continu.

Ce mécanisme explique la nécessité d'assurer une égale répartition des grains de la poudre dans le moule avant agglomération. La figure 12 représente un échantillon d'oxyde de titane; les différences de densité de la poudre sont révélées par des zones poreuses au sein d'un échantillon étanche; la fixation du colorant sur les zones poreuses, après rectification de la surface, se présente sur la figure sous la forme de taches sombres sur le fond de la pièce. Ce défaut est la conséquence d'une répartition irrégulière des grains de la poudre dans le moule avant l'agglomération.

La présence de l'air dans l'aggloméré coïncide évidemment avec les zones de faible densité. Nous avons signalé le départ d'une partie de l'air présent entre les grains au moment de l'entrée du piston. Le développement plus ou moins rapide de l'expansion latérale de la pâte vient fermer plus ou moins vite l'évent constitué par le jeu existant entre le piston et les parois du moule. L'air se trouve alors enfermé dans l'aggloméré. Les frottements sont maxima dans la zone annulaire qui se développe à partir de la surface du piston sur les parois du moule. Ils sont d'autant plus élevés que la poudre est elle-même

plus abrasive. Le tassement de la poudre entraîne alors la localisation de l'air dans les zones où s'exercent les pressions les plus faibles. A ce moment, toute élévation de pression ne peut plus qu'accroître l'hétérogénéité de densité de l'échantillon, non seulement en fonction du tassement de la poudre, mais encore lorsque la pression cesse de s'exercer en raison de la détente de l'air comprimé dans l'aggloméré. Sur les figures 4, 5, 6 et 7, les surfaces colorées correspondent aux positions dans l'aggloméré de grains primitivement équidistants. La distance existant dans l'aggloméré entre ces surfaces est inversement proportionnelle au tassement de la poudre. On ne peut considérer de tels agglomérés comme homogènes et le comportement des différentes zones de l'échantillon est nécessairement différent pendant la cuisson. C'est pour cette

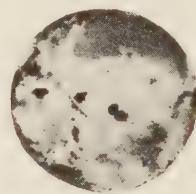


Fig. 12. — Zones poreuses au sein d'un échantillon étanche caractérisées par les taches sombres résultant de la fixation d'un colorant organique comme la fuchsine.

raison que l'emploi des solides organiques fusibles à l'agglomération des poudres non plastiques sous forte pression est limité aux pièces de faible épaisseur.

3. Le filage des poudres au moyen des gels thixotropes.

3.1. RECHERCHE DE PLASTIFIANTS ORGANIQUES PERMETTANT LE FILAGE DES POUDRES NON PLASTIQUES. — L'homogénéité de l'aggloméré est donc d'autant plus grande que les frottements entre les grains de la poudre et surtout entre les grains de la poudre et les parois du moule sont plus faibles. Ces frottements sont eux-mêmes d'autant plus faibles que la déformation de la poudre est plus grande pour une pression plus faible. En raison du large domaine de stabilité de ses suspensions, on dispose, avec l'argile d'une gamme étendue de déformation en fonction d'une plus ou moins grande addition d'eau sans que celle-ci entraînent une diminution trop rapide de la cohésion. En fait, pour une matière comme l'argile, on n'a intérêt à augmenter la pression qu'en fonction du retrait plus faible et de la précision alors plus grande des cotes des échan-

tillons après cuisson. Mais pour les poudres non plastiques, la réalisation de pièces planes de faible épaisseur est insuffisante pour satisfaire aux besoins de l'industrie. Nous avons été ainsi conduit à poursuivre cette étude par la recherche d'une solution permettant le filage de barreaux et de tubes à partir de constituants non argileux.

3.2. TECHNIQUE DU FILAGE. — Au cours du filage, la poudre doit céder à la pression pour prendre un mouvement continu d'écoulement à la sortie de la filière où lui est imposée la forme de l'embout. Dans le pot de filage, les frottements sont d'autant plus grands que le rapport du diamètre du pot de filage à celui de l'embout est lui-même plus grand. A la sortie de la filière les frottements sont plus

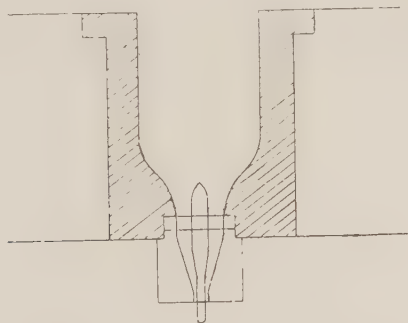


Fig. 13. — Chambre pour filage.

grands dans le filage d'un tube que d'une pièce pleine et il est d'autant plus difficile d'éviter un déchirement du tube céramique par ces frottements que l'épaisseur du tube est plus faible.

Pour éviter l'emploi d'une presse spéciale caractérisée par un piston à longue course et travailler cependant sur une quantité de poudre suffisante, nous avons dû admettre un rapport élevé du diamètre du pot de filage à celui de l'embout. La figure 13 donne la forme du dispositif utilisé. Les conclusions sont valables pour l'emploi des filières de ce type.

3.3. EMPLOI DES GELÉES THIXOTROPES EN VUE DU FILAGE DES POUDRES NON PLASTIQUES. — Le mouvement continu d'écoulement recherché dans la filière évoque les propriétés d'une solution douée de rigidité, comme les solutions de gélose, d'empois d'amidon, de savon, dont l'écoulement est caractérisé par une certaine valeur minimum de la pression suffisante pour vaincre la rigidité de la solution. L'addition d'une telle solution à la charge minérale est cependant insuffisante pour permettre le filage, car la cohésion de la pièce filée est en général trop

faible pour éviter sa déformation sous son propre poids.

Nous avons utilisé, en vue du filage des poudres non plastiques, l'addition d'une solution thixotrope. Une telle solution est caractérisée par le passage, sous l'action de la pression, de l'état rigide à l'état non rigide, avec retour à l'état rigide lorsque cesse de s'exercer la pression. L'introduction d'une solution thixotrope se traduira donc par une diminution de la viscosité d'autant plus importante que les frottements et la pression seront plus élevés.

On obtient, par exemple, une gelée par dissolution et refroidissement de 15 % en poids de fécule dans l'eau. Une addition de 1 g de NH_4Cl pour 100 g d'eau accentue le caractère thixotrope de cette gelée. L'addition de cette gelée à la charge minérale permet la sortie de la poudre par l'embout de la filière, mais un retour trop lent de la gelée vers la forme rigide entraîne la sortie d'une bouillie plus ou moins liquide.

Il en est encore de même en utilisant une solution à 1 % de gélatine dont le temps de raffermissement est de 10 s. Les résultats sont presque satisfaisants en utilisant une gelée à 7 % de gélatine dont le temps de raffermissement est de l'ordre de la seconde.

Cependant, ces gelées aqueuses sont très sensibles aux variations de pression; elles donnent lieu très facilement à la séparation de la charge et de la gelée. On peut évidemment atténuer ce défaut par l'emploi d'un piston concave, mais cette modification des conditions du travail mécanique est insuffisante pour assurer la régularité d'une fabrication.

Ce n'est pas en effet la cohésion de la gelée et de la poudre, mais aussi la cohésion de la gelée elle-même qui est insuffisante. La séparation de la phase liquide de la gelée, ou synérèse, se produit sous l'effet de la pression. De plus, le caractère thixotrope de la gelée est modifié par la nature chimique des grains de la charge. La présence de magnésie en particulier, entraîne systématiquement un retour trop lent vers l'état rigide à la sortie de la filière.

3.4 EMPLOI DES GELÉES ORGANIQUES. — Comme la cohésion de la gelée pour une même quantité de liquide est d'autant plus grande que la surface du composé dispersé est elle-même plus grande, nous avons alors préparé des gels organiques riches en produit dispersé, en utilisant un liquide organique onctueux comme milieu de dispersion; nous avons procédé à une série d'essais en utilisant une gamme de diverses huiles de pétrole, les huiles de pins, de vaseline et de paraffine comme milieu de dispersion, la stéarine, la cérésine et la colophane comme milieu dispersé.

On prépare la gelée en dispersant à chaud le solide organique dans l'huile et le mélange de la poudre

minérale et de la gelée par malaxage à chaud, en général à une température de l'ordre de 60°.

On prépare par exemple une gelée à partir de 22 cm³ d'huile de paraffine et de 7 g de stéarine, ou de 22 cm³ d'huile de vaseline et 7 g de cérésine. La gelée obtenue est malaxée avec la charge minérale dans une proportion de 11 à 20 g de gelée pour 100 g de poudre.

Dans le traitement des compositions sans argile, les pièces obtenues par filage sont très souples, légèrement élastiques, mais se déforment facilement pour une faible épaisseur de l'échantillon. En présence d'une teneur de 10 % en poids d'argile pour 90 % de poudre non plastique, les résultats sont satisfaisants. On augmente encore la cohésion en additionnant la gelée de colophane.

Par exemple, on met en suspension 7 g de stéarine et 3,5 g de colophane dans 22 cm³ d'huile de paraffine en chauffant à feu doux pendant 5 mn, on laisse refroidir à 60° et l'on malaxe avec la charge minérale que l'on veut soumettre au filage. Pour une teneur trop faible en gel, la matière ne se file pas ou se fend à la sortie de la filière. Pour un excès de gel, les pièces se déforment à la sortie de la filière sous leur propre poids. On règle le rapport de la gelée avec la charge minérale jusqu'à obtenir à la sortie de la filière une matière tenace, souple et même légèrement élastique,

En utilisant l'huile de vaseline comme milieu de dispersion la matière est si souple qu'elle peut même être enroulée sur un treuil à sa sortie de la filière.

Par repos, on obtient un retour à un état plus rigide, mais la matière garde sa souplesse initiale.

La figure 13 a montre une série de tubes en oxydes réfractaires préparés à partir de mélanges de zircone avec la chaux et la magnésie, qui sont connus pour donner des matériaux exempts des anomalies de dilatation de la zircone.

La pression nécessaire au filage est d'autant plus élevée que la poudre est plus abrasive, que le pourcentage de gel est plus faible et que le mélange du gel et de la poudre réfractaire est moins homogène.

L'action de la pression a pour effet en raison de la forme du pot de filage de brasser le mélange en même temps qu'elle lui communique une certaine thixotropie. Cette dernière doit être caractérisée par un retour de fluidification assez rapide pour que la pièce filée ne se déforme pas sous son propre poids.

On doit noter que pour des pressions élevées, le brassage de la masse dans le pot de filage peut correspondre à des frottements assez élevés pour broyer la poudre minérale et modifier ainsi sa granulométrie initiale.

En principe, le procédé de filage convient seulement à la réalisation de tubes ou de barreaux. On peut cependant le combiner au moulage pour la

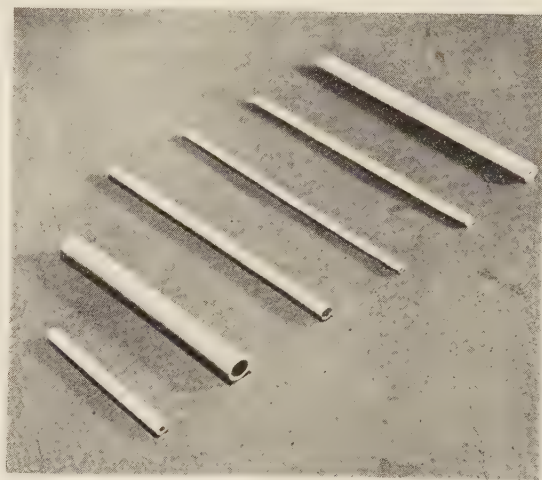


Fig. 13 a. — Tubes en oxydes réfractaires.

réalisation de pièces de formes plus compliquées en travaillant de façon discontinue.

Le dispositif utilisé consiste à fixer à l'extrémité de la filière un moule présentant deux orifices. L'un correspond au remplissage du moule par la pâte déjà homogénéisée sortant du pot de filage, l'autre à son élimination après sa traversée du moule. Il est nécessaire que ce dernier orifice soit de dimensions plus petites que celles correspondant à l'arrivée de

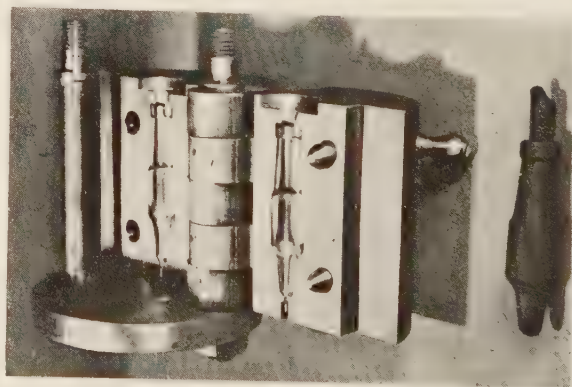


Fig. 13 b. — Dispositif de mise en forme de la partie céramique d'une bougie d'allumage.

la pâte du pot de filage. Dans ces conditions en effet, la cavité du moule est remplie progressivement et les frottements développés à l'orifice de sortie déterminent une pression suffisante pour appliquer la pâte sur les parois intérieures du moule.

La figure 13 b montre une partie du dispositif

utilisé pour réaliser la forme céramique d'une bougie d'allumage. La partie supérieure du moule qui vient se visser sur la sortie du pot de filage est enlevée pour montrer le moule ouvert en deux parties pour le démoulage. On voit sur la pièce démoulée un prolongement cylindrique de pâte qui correspond à l'arrivée de cette dernière dans le moule. L'orifice plus petit correspondant à la sortie de la pâte est visible sur le moule lui-même.

3.5. CARACTÉRISTIQUES DU PROCÉDÉ DE FILAGE PAR LES GELÉES ORGANIQUES. — Alors que les compositions argileuses doivent être séchées avant cuisson, il suffit ici de laisser reposer les pièces obtenues pendant un temps de l'ordre de quelques heures avant l'enfournement. Le filage doit être obtenu à partir d'une quantité de liant assez faible pour que ne se produise pas l'effondrement de la pièce filée sous son propre poids.

L'élimination du milieu aqueux évite une modification du pH du milieu et, par suite, de la thixotropie en fonction de la nature du constituant minéral. On peut aussi bien traiter par cette technique les oxydes TiO_2 , ZrO_2 , MgO , que les carbonates et les mélanges les plus divers.

La nature de la charge minérale est quelconque; on peut traiter des produits frittés préalablement au filage, par exemple $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO})$, $(\text{SiO}_2\text{ZrO}_2)$. L'argile elle-même peut être introduite dans le mélange si l'on juge utile sa présence comme constituant d'une phase vitreuse en faible proportion dans le produit final pour accroître les propriétés mécaniques.

Si l'on veut opérer par agglomération sous pression, il suffit d'éliminer l'excès du milieu de dispersion pour obtenir une matière analogue à celles obtenues par l'intermédiaire des solides organiques fusibles, mais dans laquelle les frottements sont plus faibles si la totalité du liquide n'est pas éliminée. Ce procédé communique par suite une plasticité plus grande au mélange que celle obtenue par l'emploi de solides organiques fusibles.

3.6. FILAGE SOUS VIDE DES PÂTES ARGILEUSES. — Nous avons comparé le filage d'une composition assez riche en argile pour que ce procédé lui soit applicable en suspension aqueuse, avec celui de la même composition sèche et additionnée d'un gel thixotrope. On constate [15] que la présence dans le mélange d'un liquide caractérisé par une tension de vapeur notable sous vide modifie la pression nécessaire au filage. Ces expériences confirment la relation admise par Lucas [16] entre l'action du vide et la tension de vapeur de l'eau dans la céramique classique.

Pour la filière utilisée, la variation de la pression nécessaire au filage en fonction du vide obtenu est donnée dans la figure 14.

En traitant dans la même filière la même composition additionnée de la gelée huile de vaseline-stéarine, la pression nécessaire au filage n'est pas modifiée sous l'action du vide. La substitution de l'eau par l'huile de vaseline a pour conséquence d'annihiler l'action du vide en fonction de la tension de vapeur négligeable de l'huile de vaseline.

D'une part, la vapeur d'eau formée sous l'action du vide devenue saturante sous l'effet de la pression assure un meilleur mouillage de la poudre. D'autre part, la condensation de l'eau dans la zone annulaire placée immédiatement sous la surface du piston vient compenser la perte de liquide que tend à

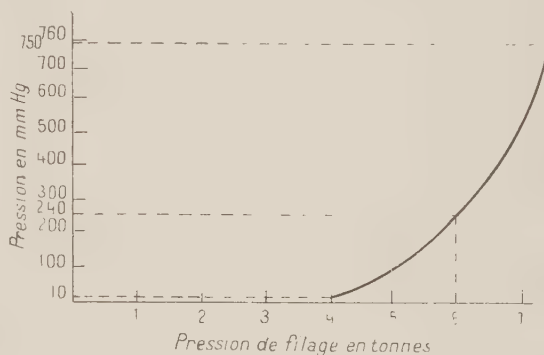


Fig. 14. — Influence du vide sur la pression de filage.

produire l'effet de la pression. Il en résulte des frottements plus faibles dans la zone où ceux-ci sont les plus élevés et la possibilité d'effectuer le filage sous une pression plus réduite.

4. Le travail sur le tour de potier.

Nous avons cherché à déterminer les facteurs particuliers dont dépend le travail des suspensions argileuses sur la tour de potier (fig. 15). Celui-ci est constitué par un plateau ou girelle en plâtre, tournant à une vitesse de 150 à 300 tours : mn. Ce plateau repose sur un axe vertical fixé sur un pivot, maintenu à sa partie supérieure par un collier. La pâte adhère au plateau en raison de l'absorption de l'eau de la masse plastique par le plâtre. La pression est exercée par les mains du potier, qu'il mouille assez fréquemment pour qu'elles puissent glisser à la surface de l'argile sans arrachement.

Le fond de la balle de pâte tendrait à durcir si le potier n'apportait constamment à la surface de la masse une quantité de liquide au moins équivalente

à celle absorbée par le plâtre. Il existe donc un échange de liquide entre la surface libre de la masse plastique et la surface adhérent au plâtre.

4.1. RECHERCHES SUR L'EMPLOI DES GELÉES THIXOTROPES AQUEUSES. — En déshydratant une gelée de fécule sur un rondau de plâtre, nous avons obtenu [17] avec une énorme diminution de volume, une matière dont le toucher et le comportement sous les doigts rappellent ceux des argiles grasses. On

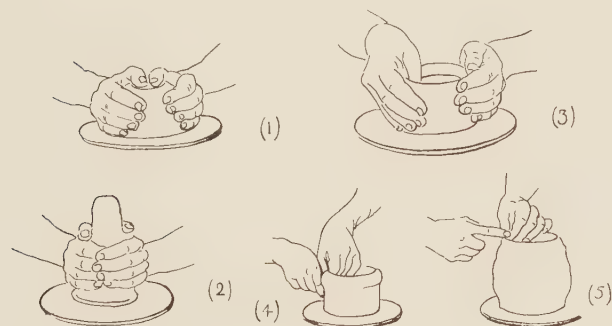


Fig. 15. — Travail sur le tour de potier.

(1) et (2). Ces deux opérations ont pour effet de centrer la balle de pâte sur le tour, d'homogénéiser la pâte et d'orienter parallèlement les unes aux autres les particules lamellaires. (3) L'action du pouce permet de creuser le centre de la balle. (4) et (5) La compression de la pâte exercée simultanément sur la face interne et la face externe permet d'amener la paroi à l'épaisseur et la forme voulue.

désigne ainsi les argiles très plastiques dont le travail sur le tour est plus facile lorsqu'elles sont additionnées d'une poudre non argileuse.

Nous avons expérimenté l'addition d'une gelée à une charge non plastique pour son travail sur le tour.

Comme la déshydratation de la gelée sur le plâtre est très rapide, il est nécessaire de la malaxer rapidement et continuellement pour éviter la formation d'une couche plus sèche et plus dure qui détruirait l'homogénéité du produit déshydraté.

Pour éviter ce travail pénible et obtenir un mélange homogène, il est commode de déshydrater le mélange de la gelée et de la charge inerte.

4.2. INFLUENCE D'UNE STRUCTURE LAMELLAIRE ET DE LA THIXOTROPIE DANS LE TRAVAIL SUR LE TOUR DE POTIER. — La poudre de talc est caractérisée par une structure lamellaire mais ne donne pas, avec l'eau, une masse plastique; additionnée de 20 % de son poids d'une gelée contenant elle-même 15 % de fécule et 1 % de NH_4Cl en poids, elle est, après malaxage, déshydratée partiellement jusqu'à ce qu'elle se détache du rondau de plâtre, caractère

auquel on reconnaît la consistance d'une pâte argileuse destinée au travail sur le tour.

La matière obtenue peut être tournée par un potier habile sans cependant atteindre une finesse de l'épaisseur de la pièce tournée comparable à celle que permet le travail des pâtes argileuses.

Si l'on substitue à la poudre de talc une charge de structure non lamellaire, comme par exemple l'alumine calcinée ou l'oxyde de titane, le mélange se comporte comme les pâtes dites « courtes » par les potiers. Ces pâtes courtes sont caractérisées par une charge de rupture voisine de celle qui produit la déformation. On ne peut travailler la pâte sans que celle-ci se fende. Si l'on cherche à atténuer ce défaut par un apport plus fréquent de liquide par la main du potier, on fait apparaître dans la masse un phénomène de thixotropie si marqué que la rotation du tour entraîne la liquéfaction de l'ébauche. On ne peut dépasser le stade d'une ébauche grossière et obtenir la montée de la pâte sous la pression de la main du potier.

Nous avons ainsi constaté que la pression très faible et répétée exercée par les doigts du potier nécessite l'imbrication des lamelles de la charge. Elle compense au début du travail une thixotropie encore faible, puis maintient la cohésion quand le caractère thixotrope s'accroît en fonction d'un travail prolongé. Le caractère thixotrope des suspensions argileuses, dont l'importance est bien établie dans la technique du coulage, joue donc un rôle moins connu, mais non moins important pendant le travail sur le tour. Le travail préliminaire règle cette thixotropie. Le développement du caractère thixotrope en fonction d'une action mécanique prolongée détermine l'effondrement des pâtes trop travaillées.

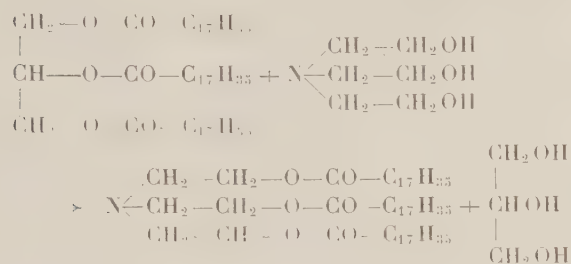
4.3. GEL ET SUSPENSION DANS LE TRAVAIL SUR LE TOUR DE POTIER. — En outre de la difficulté du travail résultant d'une mise en forme plus rapide, le gel ne peut assurer des échanges de liquide entre la surface et le fond de la pièce avec la même rapidité qu'une suspension. L'apport de liquide dû aux mains du potier diminue donc rapidement la cohésion du gel. Un même apport est sans influence appréciable sur celle de la suspension argileuse, dont le domaine de stabilité est plus grand.

5. Synthèse et propriétés d'un liant lamellaire organique substitué aux suspensions argileuses.

5.1. PRÉPARATION D'UN LIANT ORGANIQUE CARACTÉRISÉ PAR SA STRUCTURE LAMELLAIRE ET PAR LA STABILITÉ DE SA SUSPENSION AQUEUSE. — Nous

avons alors utilisé le stéarate de triéthanolamine pour introduire, dans l'addition organique, une structure lamellaire, tout en ayant la possibilité de réaliser une suspension aqueuse.

Le triester stéarique de l'éthanolamine est obtenu en saponifiant la stéarine par la triéthanolamine :



Le poids moléculaire de la tristéarine est 790, celui de la triéthanolamine 161. Comme la triéthanolamine commerciale utilisée est composée seulement de 75 à 80 % de ce composé, le reste étant constitué par la diéthanolamine, il est nécessaire d'utiliser un excès de triéthanolamine.

En pratique, on chauffe 180 g de triéthanolamine commerciale à 110-120° et on lui ajoute par petites portions 790 g de stéarine. Après fusion de la stéarine, on obtient par refroidissement une matière dont la structure lamellaire ne laisse aucun doute, se coupant facilement au couteau et dont la consistance rappelle celle des cires. On utilise les produits de la réaction désignés ici sous le nom de liant lamellaire. Nous avons d'abord vérifié la possibilité d'utiliser ce liant lamellaire à la mise en forme par pression et par filage.

5.2. UTILISATION DU LIANT LAMELLAIRE A L'AGGLOMÉRATION SOUS PRESSION DES CHARGES MINÉRALES. — Si l'on enrobe les grains d'une charge minérale du liant lamellaire par malaxage, la poudre obtenue après tamisage s'agglomère sous pression comme les produits préparés à partir des solides organiques fusibles. La pression nécessaire à l'agglomération est cependant plus faible en raison des glissements plus faciles dus à la structure lamellaire.

On peut, de plus accroître la déformation de la poudre par addition de triéthanolamine sans diminuer la cohésion de l'aggloméré. On obtient, par exemple, l'agglomération sous 300 à 500 kg : cm² (après malaxage de la poudre à agglomérer avec 8 % en poids de liant lamellaire et 4 % de triéthanolamine, à la température de fusion du liant lamellaire pendant 30 mn). L'aggloméré dont l'épaisseur peut être de l'ordre de 2 à 4 cm est assez cohérent pour être usiné avant cuisson. La figure 16 représente la forme d'un condensateur céramique, réalisé sui-

vant ce principe appliqué à l'oxyde de titane et aux titanates alcalino-terreux, dont l'usinage est effectué avant la cuisson.

5.3. UTILISATION DU LIANT LAMELLAIRE A L'AGGLOMÉRATION PAR FILAGE DES CHARGES MINÉRALES. — Ce liant lamellaire peut être utilisé au filage des poudres minérales en le comparant aux gels thixotropes précédents. Nous avons choisi comme matière première la poudre d'alumine électrofondue qui se filait avec les gels thixotropes en développant des frottements si élevés qu'ils entraînaient souvent la rupture de l'embout. Après une série d'essais, les meilleurs résultats ont été obtenus au moyen d'une composition caractérisée par la présence d'un excès de triéthanolamine. Cette nou-



Fig. 16. — Fil d'alumine de 5/10 mm et pièces usinées en cru après agglomération au moyen d'une suspension du liant lamellaire.

velle masse lamellaire est obtenue en saponifiant 790 g de stéarine par 450 g de triéthanolamine. On ajoute alors à la poudre d'alumine fondue passant au tamis 300, 15 % en poids de la matière ainsi obtenue. Le mélange est malaxé à 100°, puis après refroidissement, se trouve prêt à être utilisé dans la filière convenable. Après cuisson à 1400°, on obtient ainsi un fil poreux de 5/10^e de millimètre en alumine fondue.

La matière ainsi préparée et qui s'est d'ailleurs échauffée par suite des frottements, peut être pressée et mise sous les formes les plus diverses. Sa consistance est voisine de celle des argiles au moment du travail sur le tour.

5.4. TRAVAIL SUR LE TOUR DES SUSPENSIONS AQUEUSES DE MASSE LAMELLAIRE ADDITIONNÉE D'UNE CHARGE MINÉRALE. — La masse lamellaire donne, avec l'eau, une suspension ou émulsion, car il est, en effet, difficile de ranger les corps utilisés dans une catégorie tranchée. L'eau constitue alors une phase continue et le domaine de stabilité de la suspension est alors extrêmement étendu. La présence d'un excès de triéthanolamine elle-même

soluble dans l'eau dont elle abaisse la tension superficielle accroît la stabilité de cette suspension.

La masse lamellaire est obtenue par réaction de 500 cm³ de triéthanolamine sur 590 g de stéarine, la suspension en malaxant 225 g de cette masse lamellaire avec 380 cm³ d'eau, de préférence en chauffant. En malaxant 1000 g d'alumine calcinée passant au tamis 100 avec la suspension ainsi obtenue, on obtient un mélange qui, après avoir été battu comme il est de coutume pour les pâtes argileuses, peut être travaillé sur le tour avec la même facilité que l'argile.

La teneur de la pièce tournée en liant lamellaire est cependant trop élevée pour éviter son effondrement au moment de la fusion du corps organique. On peut cependant éviter cet accident par addition d'une solution de colle de givet ou de colle de poisson, qui permet d'abaisser la teneur de la masse lamellaire nécessaire au travail sur le tour.

On pourra utiliser par exemple les proportions suivantes : Al₂O₃ (tamis 100) : 1000 g; suspension lamellaire à 50 % d'eau : 65 g; colle de poisson à 25 % d'eau : 20 g; triéthanolamine : 15 cm³.

Une solution plus élégante consiste à augmenter la pression en substituant à l'action des doigts un procédé mécanique. On peut alors diminuer la teneur en liant lamellaire et soumettre la pièce à la cuisson.

5.5. PROCÉDÉ DE PRESSAGE HÉLICOÏDAL. — Nous avons mis au point, en collaboration avec MM. Pernet et Clément, un procédé dans lequel interviennent simultanément les caractéristiques du moulage sous pression et du travail sur le tour. Il présente une analogie apparente avec la mise en forme des pots de fleur à partir des pâtes argileuses. La pâte placée au fond d'un moule est chassée vers les parties supérieures du moule par la descente hélicoïdale d'un piston. Le mouvement hélicoïdal de ce piston facilite l'orientation des lamelles argileuses parallèlement aux parois du moule. Or, c'est là le but du travail sur le tour. La pression des mains du potier doit progressivement orienter toutes les lamelles argileuses parallèlement aux surfaces de l'objet pressé. Dans la mise en forme des pots de fleur, le pas de la vis hélicoïdale est si grand que ce résultat ne peut être considéré comme atteint, mais seulement ébauché. On l'obtiendrait encore bien moins en utilisant des lamelles organiques dont la rigidité est beaucoup plus faible que celle des lamelles argileuses.

La caractéristique du procédé est donc la descente d'un piston commandée par un pas très faible, de l'ordre du millimètre. La figure 17 ci-jointe montre

la structure lamellaire de l'aggloméré rendue plus visible par une chauffe entraînant un départ trop rapide du liant. Avec un pas de l'ordre du millimètre et une teneur en liant lamellaire de l'ordre de 10 % du poids de la poudre, on peut mouler par exemple des creusets d'alumine fondue (fig. 18).

On atteint les mêmes résultats en faisant tourner

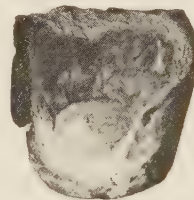


Fig. 17. — Structure lamellaire mise en évidence par une chauffe trop rapide de l'aggloméré dans un creuset de magnésie fondue.

le piston à une vitesse de 1000 à 2000 t : mn, sans descente hélicoïdale du piston en raison d'un échauffement de la masse due aux frottements.

A côté de l'orientation des éléments lamellaires, la rotation du piston intervient dans les deux dispositifs suivant un autre mécanisme. On a décrit précédemment comment la pression se répartit entre le piston et le fond du moule suivant une série

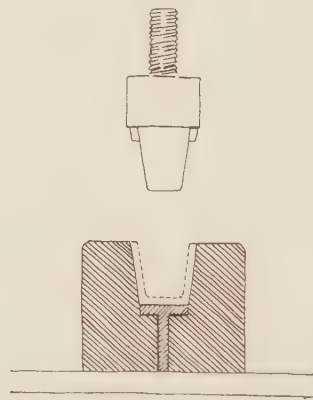


Fig. 18. — Dispositif de pressage hélicoïdal.

d'alignements continus des grains entre ces deux surfaces. La pression et la rotation simultanée du piston entraînent un glissement et un remaniement continu des positions respectives des grains, sans que ceux-ci forment des ponts rigides dont la destruction nécessite une pression élevée. On obtient ainsi, sous des pressions très faibles, une densité élevée de l'aggloméré.

5.6. INFLUENCE DU LIANT SUR LA DENSITÉ DE L'ÉCHANTILLON CRU. — Pour un même procédé

d'agglomération, un même volume de l'addition organique, une même poudre minérale et une même pression, la densité de l'aggloméré est d'autant plus

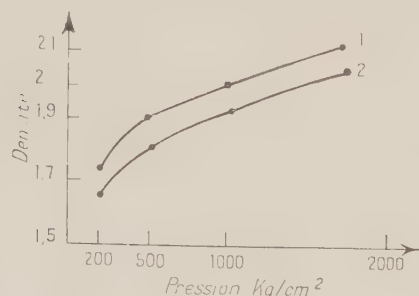


Fig. 19. — Densité en cru en fonction de la pression; disques de 25 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur.
Courbe 1 : aggloméré de MgO + 20 % de liant lamellaire;
Courbe 2 : aggloméré de MgO + 20 % de cérésine.

grande que les frottements pendant l'agglomération sont plus faibles. Cette densité est, par suite, d'autant plus grande que le rôle lubrifiant de l'addition organique est plus marqué (fig. 19).

La figure 19 montre les variations de densité observées sur des agglomérés de magnésie en utilisant une addition de 20 % en poids de liant lamellaire et de cérésine. En définitive, le rôle essentiel du

liant est d'assurer la cohésion en cru tout en diminuant les frottements correspondants à la mise en forme.

L'importance de ce dernier facteur apparaît encore ultérieurement au cours du traitement thermique.

DEUXIÈME PARTIE.

6. Étude du traitement thermique.

6.1. DISPOSITIF DE TRAITEMENT THERMIQUE. — Ces nouveaux procédés de mise en forme nous ont permis l'étude des phénomènes qui se produisent pendant le traitement thermique dans des conditions nouvelles; nous avons utilisé pour ces expériences des fours électriques permettant de reproduire les mêmes conditions thermiques, dans des expériences successives. Le dispositif mis au point par M. Violet a été décrit dans les *Annales de Radioélectricité* [5] (fig. 20 et 21).

Le four utilise des résistances chauffantes constituées par des baguettes de CSi dont la commande et la régulation sont électriques. On enregistre automatiquement la courbe correspondant à chaque

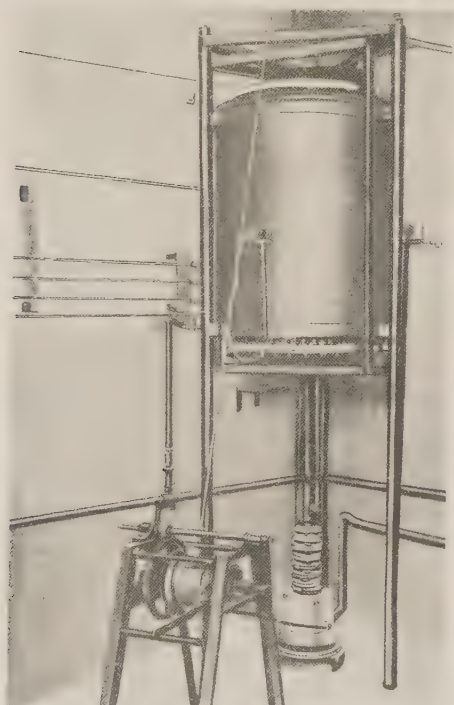


Fig. 20.
Four à baguette de carborandum.

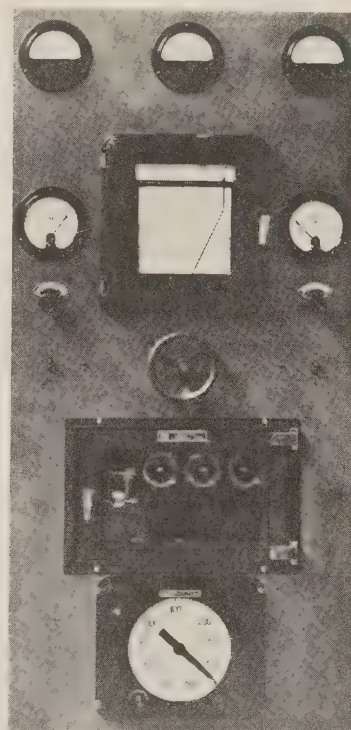


Fig. 21. — Dispositif d'enregistrement et de régulation des fours à baguette de carborandum.

cuisson; elle est caractérisée dans le diagramme temps-température :

1° par une droite de pente réglable, correspondant à l'élévation de la température;

2° par une droite correspondant à un palier de cuisson, de durée réglable à une température maximale elle-même réglable;

3° par une droite de pente également réglable correspondant enfin à la chute des températures. La précision des températures est $\leq \pm 5^\circ$.

6.2. ÉLIMINATION DES PRODUITS VOLATILS. — En utilisant ce dispositif, nous avons constaté [19] que la vitesse de chauffe, définie par la pente de la droite correspondant aux températures croissantes, était susceptible de modifier le retrait. Des échantillons de magnésie calcinée (*fig. 3*), agglomérés après traitement par l'urée sous une pression de 1000 kg : cm² ont pour une vitesse de chauffe de 75° : h un retrait de $6 \pm 0,25 \%$ à 1310°. Les dimensions des échantillons mesurées au moyen d'un comparateur permettant d'estimer le micron sont de 18 040 à 18 090 μ .

Les mêmes échantillons portés à 200° en 20 mn, puis à 1310° à la vitesse de chauffe de 75° : h ont alors des dimensions comprises entre 18 050 et 18 210 μ . Une vitesse de chauffe plus rapide a donc pour conséquence un retrait plus faible. La cause de ce phénomène est la pression exercée par les produits gazeux résultant de la volatilisation du liant organique. Il en est de même en céramique classique sous l'effet de la pression de la vapeur d'eau. L'élévation de la température doit être réglée de telle façon que l'élimination des produits volatils s'effectue à la seule surface de l'aggloméré en raison de leur tension de vapeur. Pour une vitesse de chauffe assez lente, la diffusion du liquide vers la surface de l'aggloméré permet son élimination sans entraîner le déplacement des positions respectives des grains résultant de l'agglomération. Une chauffe trop rapide a pour conséquence une pression gazeuse au sein de l'échantillon comme le montre les courbes de la figure 22 enregistrée à la thermobalance. Elle peut entraîner un gonflement ou même la destruction de l'aggloméré. Ceci se produit lors de la décomposition brutale d'un solide organique. Par exemple, la poudre de caséine permet sans fusion préalable la réalisation d'un aggloméré comme l'urée, pendant le traitement thermique, la pression des produits de décomposition de la caséine entraîne une destruction partielle de l'échantillon; par suite, à une même température, le traitement thermique ne peut entraîner un retrait comparable

à celui assuré par l'emploi d'un solide organique fusible. L'élimination des produits volatils impose au céramiste une élévation lente et progressive de

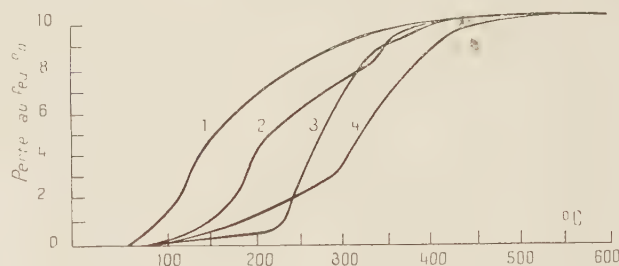


Fig. 22. — Perte au feu correspondant au départ du gel thixotrope utilisé comme agglomérant d'une alumine fondue, en fonction de l'élévation plus ou moins rapide de la température (10 % en poids de liant).

Courbe 1 : gel thixotrope; Courbe 2 : urée;
Courbe 3 : cérésine; Courbe 4 : liant lamellaire.

la température tant que persiste leur présence dans l'échantillon. La figure 23 montre l'élimination des divers liants précédemment signalés pour une vitesse de chauffe de 75° : h. Celle-ci donne des résultats satisfaisants. Pour une vitesse de chauffe trop rapide, la pression des gaz au sein de l'échantillon a pour conséquence une diminution de la densité de la répartition des grains dans l'aggloméré. Celle-ci à son tour entraîne une diminution des surfaces en contact et, par suite, un retard dans les réactions entre solides qui conditionnent le retrait de l'échantillon.

Inversement, l'élimination du liquide reliant les

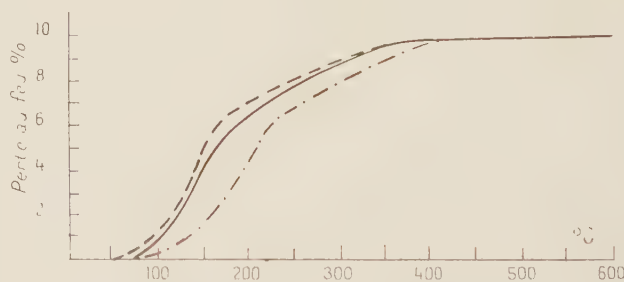


Fig. 23. — Élimination du liant organique aux températures croissantes pour une même vitesse de chauffe (75° : h) en fonction de la nature du liant organique (10 % en poids de liant, 90 % d'alumine fondue).

----- 3,° : h - · - · - 15° : h.
————— 75° : h

grains de la poudre peut déterminer des forces capillaires croissantes susceptibles de rapprocher des surfaces primitivement sans contact. C'est ce qui se produit au cours du séchage de l'argile et détermine un retrait de l'échantillon avant le trai-

tement thermique quand la mise en forme est effectuée par exemple par coulage ou sur le tour de potier. La cohésion est alors maintenue par la structure lamellaire. L'expérience montre que l'absence de cette structure ou la fusion du liant lamellaire ne permet pas d'assurer un retrait au cours du séchage de l'échantillon; dans ces conditions, les phénomènes capillaires ne peuvent donc jouer qu'un rôle très secondaire. C'est pourquoi au moment où l'élimination des additions organiques est achevée, on passe par le stade d'un échantillon extrêmement fragile, dans lequel les grains sont maintenus dans la position que leur a donné l'agglomération par la seule action de la pesanteur tant que n'intervient pas un retrait déterminé par la recristallisation ou la formation d'une phase vitreuse. Cette absence de phénomène capillaire lors de l'emploi des lubrifiants organiques à l'agglomération des produits non plastiques nous a permis d'étudier directement les facteurs modifiant la densité de la répartition des grains dans l'aggloméré et leur influence sur le traitement thermique.

7. Étude du retrait et des défauts de fabrication en fonction de la densité de la répartition des grains de la poudre dans l'aggloméré.

7.1. RELATION ENTRE LA DENSITÉ DE LA RÉPARTITION DES GRAINS DE LA POUDRE ET LE RETRAIT DE L'AGGLOMÉRÉ D'UN SEUL CONSTITUANT CHIMIQUE. — Pour un même traitement thermique, le retrait est

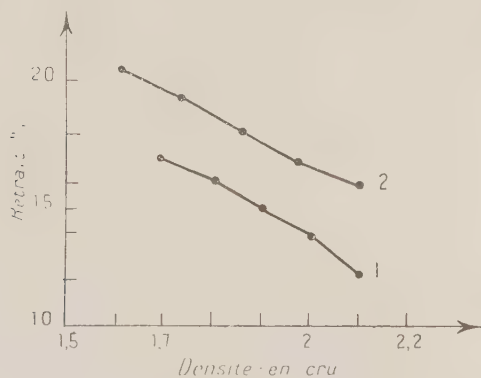


Fig. 24. — Retrait en fonction de la densité de l'aggloméré en cru.

Magnésie calcinée. Cuisson 1 h à 1350° C.

Courbe 1 : aggloméré avec 20 % de cérésine.

Courbe 2 : aggloméré avec 20 % de liant lamellaire.

d'autant plus faible que la pression d'agglomération est plus grande. Nous avons vérifié que ce fait se retrouve lorsque la poudre utilisée est composée d'un seul constituant en dehors du liant organique. La figure 24 donne la variation du retrait d'une

magnésie calcinée en fonction de la pression d'agglomération et par suite de la densité apparente de l'aggloméré cru, croissante avec la pression d'agglomération.

Ce retrait varie d'autre part avec la nature du

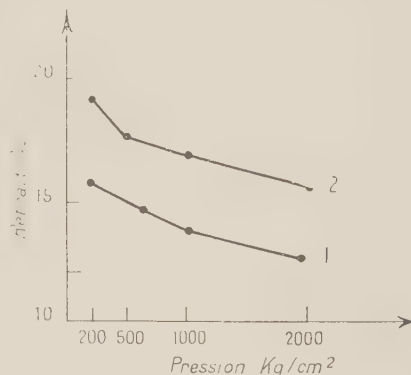


Fig. 25. — Retrait en fonction de la pression d'agglomération. Cuisson 1 h à 1350° C.

Courbe 1 : agglomération avec 20 % de liant lamellaire.

Courbe 2 : agglomération avec 20 % de cérésine.

liant organique utilisé. On sait (fig. 19) que la nature du liant organique intervenait, sous une même pression d'agglomération, pour déterminer une densité plus ou moins grande de la répartition des grains de la poudre dans l'aggloméré. Un caractère lubrifiant plus marqué du liant organique agit donc dans le même sens qu'une pression d'agglomération plus élevée.

La figure 25 donne la variation du retrait d'une magnésie calcinée pour un même poids de deux liants, cérésine et liant lamellaire; pour une même pression d'agglomération, les frottements plus faibles dus à l'emploi du liant lamellaire ont pour conséquence une plus grande densité de la répartition des grains de la poudre dans un même volume de l'aggloméré, dont résulte un retrait plus faible pour un même traitement thermique.

7.2. RELATION ENTRE LES VARIATIONS DE LA DENSITÉ DE RÉPARTITION DES GRAINS DE LA POUDRE AU SEIN D'UN MÊME AGGLOMÉRÉ ET LES DÉFAUTS DE FABRICATION. — Il est nécessaire de préciser que l'aggloméré céramique ne peut jamais être considéré comme isotrope. La pression détermine toujours une direction privilégiée dans l'échantillon en particulier lorsqu'un des constituants présente une structure lamellaire. Le retrait n'est donc jamais rigoureusement identique dans toutes les directions de l'échantillon; il est, par suite, nécessaire que l'objet céramique soit réalisé non seulement en fonction de la symétrie d'une forme aussi simple que possible, mais encore en respectant cette symétrie dans sa

structure. Un défaut de mise en forme qui détruit cette symétrie dans l'échantillon a nécessairement pour conséquence un défaut de fabrication.

Or, comme la réalisation d'un aggloméré géométriquement défini ne peut correspondre à une densité

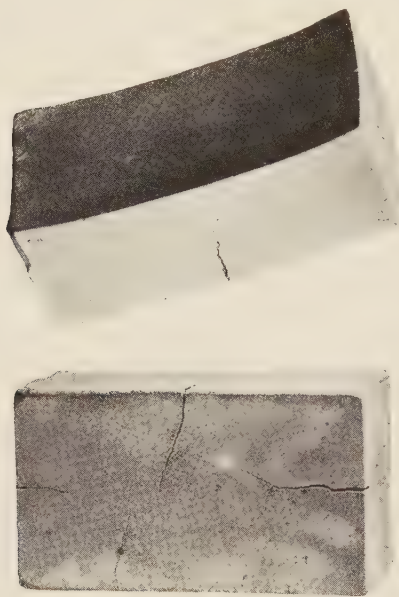


Fig. 26 et 27. — Origine et défaut dans le moulage d'un aggloméré parallélépipédique.

rigoureusement homogène de la répartition des grains de la poudre au sein de l'aggloméré, il est nécessaire que ces différences de densité soient faibles pour rendre possible la fabrication céramique. Nous avons constaté, en effet, que toute différence notable de la densité de la répartition des grains au sein de l'échantillon a pour conséquence un défaut de fabrication. Celui-ci apparaît non seulement pendant la mise au point d'une composition nouvelle, mais encore par suite d'une exaltation de ces différences de densité produite accidentellement au cours d'une même fabrication.

Il n'est pas possible de faire une étude quantitative de ce phénomène, puisque celui-ci varie nécessairement avec le retrait et les propriétés mécaniques résultant de la composition chimique, mais il est possible de décrire et d'expliquer quelques accidents caractéristiques ayant cette origine.

Les figures 26 et 27 montrent à la fois l'origine du défaut et le défaut lui-même sur un échantillon résultant du moulage du volume parallélépipédique de poudre d'oxyde de titane enrobée d'urée. L'échantillon a été obtenu en pressant simultanément un volume parallélépipédique de TiO_2 enrobé d'urée sous un volume parallélépipédique de poudre de

quartz. Après moulage, la poudre de quartz sans cohésion tombe en poussière et laisse visible la forme prise par la surface primitivement horizontale de la poudre de TiO_2 en contact avec le quartz. La forme prise par cette surface traduit les frottements plus intenses localisés dans les angles du moule. Les différences de densité de la répartition des grains de la poudre dans l'échantillon entraînent des variations locales du retrait pendant le traitement thermique. Les tensions sont assez élevées pour déterminer des ruptures qui s'amorcent sur la face inférieure de l'aggloméré, primitivement en contact avec le fond du moule.

L'exemple suivant montre l'apparition du défaut pendant la mise en forme elle-même. La composition utilisée était l'oxyde de tungstène additionné de liant lamellaire. Elle était traitée par filage pour obtenir un barreau cylindrique de 4 mm d'épaisseur. A sa sortie de la filière, on a recueilli l'aggloméré sous la forme curieuse de la figure 28, qui se reproduit périodiquement tant que se poursuit le filage de la composition. Les frottements beaucoup plus élevés qui se développent sur les parois de l'embout de la filière déterminent une densité plus grande de la zone annulaire à leur contact. La partie centrale s'écoule par suite plus rapidement que la couche externe qui ne peut la recouvrir et se déchire périodiquement. Une plus grande addition de liant lamel-

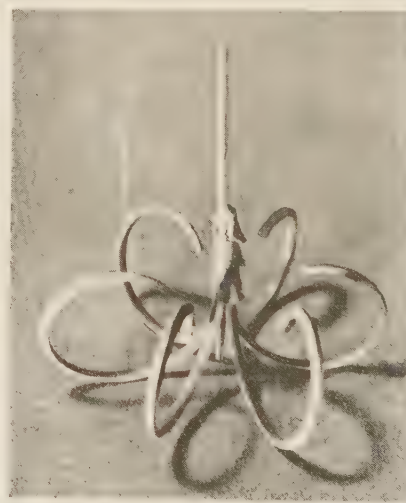


Fig. 28. — Défaut périodique se produisant pendant le filage.

laire diminue les frottements sur les parois et permet la disparition de ce défaut.

La partie droite de la figure 29 montre un défaut de même origine apparaissant seulement après cuisson sur un barreau filé à partir d'un mélange d'argile et de talc sans intervention d'un lubrifiant organique.

La partie gauche de la même figure 29 montre un défaut résultant du coulage de la même composition dans un moule en plâtre. L'absorption du liquide de la suspension n'a déterminé l'orientation des éléments lamellaires que sur le pourtour de l'échantillon. En son centre, a persisté une suspension plus liquide soustraite à l'action des parois. Les zones extérieures de plus grande densité par suite de l'orientation des éléments lamellaires ont pris un retrait plus faible que le noyau central. Les variations du retrait ont été suffisantes pour entraîner la scission des deux parties de l'échantillon. L'origine du défaut est l'emploi d'un moule trop humide pour que l'absorption par le plâtre s'exerce sur toute l'épaisseur de la pièce coulée.

La localisation d'air dans un échantillon, en parti-



Fig. 29.

A gauche : défaut de coulage; à droite : défaut de filage.

culier en fonction du mécanisme étudié précédemment de l'agglomération des poudres, suffit à délimiter deux zones dans l'échantillon qui prennent individuellement leur retrait (fig. 9).

Souvent, la structure lamellaire détermine la localisation d'une lame d'air qui scinde l'échantillon et rend déjà le défaut visible avant le traitement thermique. C'est ce défaut auquel on donne le nom de feuillette.

Il se produit d'autant plus facilement et pour une pression d'autant plus basse que les constituants de la composition sont eux-mêmes caractérisés par une structure lamellaire et qu'un mouillage insuffisant de la poudre détermine des frottements plus élevés et la présence d'une quantité d'air plus grande dans l'aggloméré.

Dans tous les cas, les facteurs qui tendent à accroître les différences de densité dans la répartition des grains au sein de l'échantillon, peuvent entraîner l'apparition d'un défaut de fabrication.

8. L'étanchéité céramique.

8.1. GÉNÉRALITÉS. — L'étanchéité d'une céramique est définie par l'absence de porosité ouverte aux liquides. On vérifie l'étanchéité après cuisson en faisant bouillir 20 mn l'échantillon dans une solution de fuchsine sous vide. Le domaine des températures de cuisson correspondant à l'étanchéité est défini pour toutes les températures pour lesquelles la fuchsine ne pénètre pas dans l'échantillon. Les inégalités de température des fours industriels font qu'une composition céramique est d'autant plus facilement exploitable que son étanchéité est assurée dans un plus large intervalle de température.

Cette étanchéité peut être obtenue en fonction d'une recristallisation ou de la formation d'une phase vitreuse.

8.2. RETRAIT PAR RECRISTALLISATION. — L'étanchéité céramique d'un oxyde ne peut être obtenue sans déformation de l'échantillon à la température de fusion de cet oxyde. Nous avons étudié [18] les conditions dans lesquelles il est possible d'assurer l'étanchéité céramique d'un aggloméré de la poudre d'un oxyde à une température inférieure à son point de fusion.

L'agglomération des poudres d'oxydes électrofondus par l'intermédiaire des procédés précédemment décrits permet la réalisation de pièces poreuses dont les propriétés mécaniques sont déjà intéressantes à des températures de cuisson relativement basses. Le retrait des agglomérés de poudres d'oxyde électrofondu est alors pratiquement nul ou légèrement négatif, c'est-à-dire accompagné d'une très faible augmentation du volume de l'échantillon.

A partir des oxydes de magnésium et d'aluminium fondus, nous avons obtenu ainsi des pièces poreuses dont les cotes peuvent avoir toute la précision voulue, puisqu'il n'existe pratiquement pas de variation entre les cotes de l'aggloméré avant et après cuisson à une température de 1500°.

Si l'on substitue à l'oxyde électrofondu un oxyde hydraté, la recristallisation pourra alors coïncider avec un retrait de l'échantillon. Dans des conditions particulières, le retrait qui accompagne cette recristallisation pourra correspondre à un matériau céramique microcristallin sans porosité ouverte.

Nous avons pu ainsi obtenir à partir des oxydes hydratés de magnésium et de béryllium agglomérés sous 2 000 kg : cm², par un traitement thermique de 8 h à 1420°, des pièces de petites dimensions dont le retrait linéaire exceptionnellement élevé correspond alors respectivement à 24 % et à 22 %. La densité apparente de la magnésie était alors 3,29,

celle de la glucine, 2,50. Le pouvoir hygroscopique de la magnésie était 0,08 %, celui de la glucine 0,12 %.

8.2.1. VARIATION DU RETRAIT DE LA MAGNÉSIE EN FONCTION DE SON DEGRÉ D'HYDRATATION. — L'étude par diffraction électronique de la surface

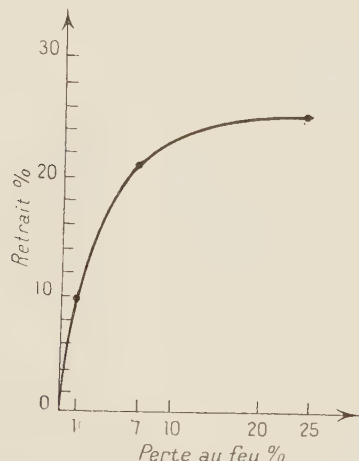


Fig. 30. — Retrait de la magnésie en fonction de son hydratation superficielle.

de la magnésie utilisée comme matière première [5] montre l'existence à la surface des grains de l'hydrate défini, la brucite. Pour une perte au feu de 10 %, cette magnésie contenait les impuretés suivantes : chlorure, 0,01 % ; sulfate, 0,01 % ; phosphate, 0,002 % ;

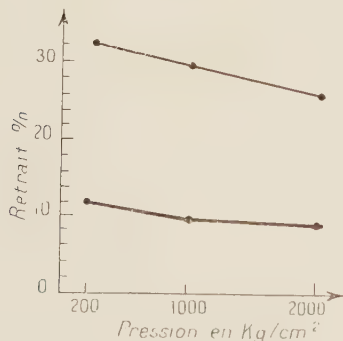


Fig. 31. — Retrait de différentes magnésies en fonction de la pression.

Courbe 1 : MgO 24 % de perte au feu ;
Courbe 2 : MgO 1 % de perte au feu.
Frittage 8 h à 1420° C.

nitrate, 0,003 % ; Pb, 0,005 % ; Fe, 0,005 % ; Zn, 0,02 % ; Ba, 0,005 % ; Ca, 0,02 %.

Nous avons étudié au cours du temps la réhydratation d'un échantillon de la poudre de magnésie [19]. En cinq ans, la formation de brucite a déterminé une variation de la perte au feu à 1400° de 1 à 24 %. La figure 30 donne, en fonction de cette variable,

le retrait de la magnésie agglomérée au moyen de l'urée sous 1000 kg/cm², après un traitement thermique de 8 h à 1420°. Le point origine du diagramme correspond à la magnésie électrofondue.

La figure 31 montre l'influence relativement faible de la pression si nous la comparons à celle de l'hydratation dans les mêmes conditions expérimentales. Elle suffit cependant à modifier la porosité. Une pression de 2000 kg/cm² est nécessaire pour obtenir l'étanchéité de la magnésie dans ces conditions (fig. 31, courbe 1).

8.2.2. INFLUENCE D'UN LIANT ORGANIQUE SUR LE RETRAIT. — La figure 32 donne les variations de la

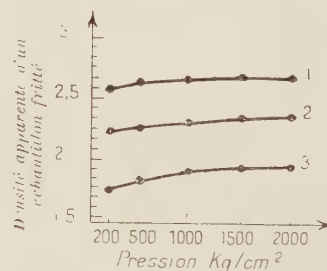


Fig. 32. — Variations de la densité du produit fritté avec la pression 1 h à 1400° C.

Courbe 1 : MgO 1 % perte au feu sans liant ;
Courbe 2 : MgO 1 % perte au feu + 20 % d'urée ;
Courbe 3 : MgO électro fondue + 20 % d'urée.

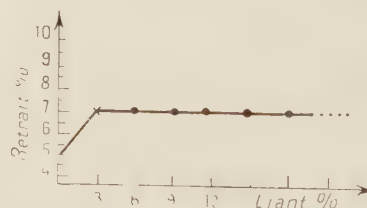


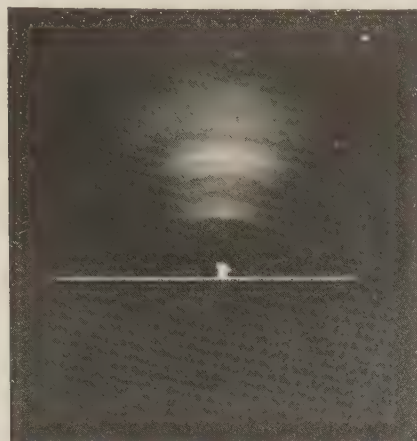
Fig. 33. — Influence du pourcentage de liant sur le retrait. MgO calcinée sous 1000 kg/cm². Cuisson 1 h à 1400° C.

densité de l'échantillon fritté en fonction de la pression d'agglomération et de la présence du liant pour un traitement thermique de 1 h à 1400°. On constate que, lorsque les très faibles dimensions de l'échantillon permettent l'agglomération sans liant, la densité du produit fritté est plus élevée que celle du même produit aggloméré en présence d'un liant. La figure 33 montre que la présence du liant augmente le retrait en diminuant la densité de l'aggloméré cru, la densité de l'aggloméré cuit restant cependant plus faible que celle du produit fritté sans liant.

L'utilisation d'un lubrifiant organique doit, par suite, être limitée à la mise en forme des corps insuffisamment plastiques et elle ne doit être préco-

nisée en présence de produits argileux que lorsque la plasticité de ces derniers est insuffisante.

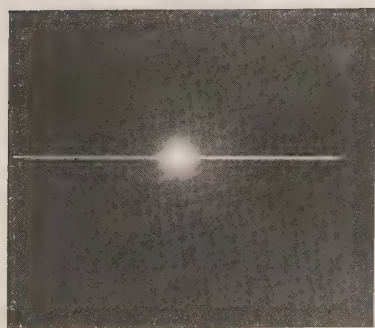
8.2.3. INFLUENCE DE LA NATURE DU PRODUIT FRITTÉ. — En première approximation, il paraît



Poudre d'hydrargilite.



Poudre I.



Poudre II.

Fig. 34. — Diffraction électronique de diverses aluminés.

logique d'admettre que le retrait d'un produit céramique au cours du frittage peut être la consé-

quence d'une variation de densité du constituant initial évoluant vers une forme plus dense; ce retrait correspond à une contraction du squelette formé par le réseau des grains en contact. Si ceux-ci sont constitués par un hydrate ou un carbonate, leur transformation en oxyde anhydre par traitement thermique entraînera nécessairement la contraction de l'aggloméré. Il est cependant nécessaire de déterminer si l'influence de l'hydrate sur le retrait de l'aggloméré provient d'une transformation de structure cristalline (formation de l'oxyde) ou d'une modification de la granulométrie du mélange.

8.2.4. INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE DE LA POUDRE SUR LE RETRAIT. — Bien que la connaissance de la granulométrie d'une poudre ne corresponde en fait qu'à celle de la dimension maximum a des amas de cristallites élémentaires, il est connu que la densité de l'aggloméré est d'autant plus grande que le grain de la poudre monodispersée est lui-même plus fin; en particulier, les poudres d'alumine conduisent à un produit céramique étanche par frittage quand le grain de la poudre monodispersée est de l'ordre du micron [20].

D'autre part, les aluminés préparées par le procédé Schwerin [3] dans le but d'obtenir des suspensions stables se prêtant au coulage, conduisent à une matière céramique étanche à une température de l'ordre de 1750° alors que le point de fusion de l'alumine est 2050°.

Le procédé Schwerin comporte successivement un broyage (dans les expériences suivantes : 150 g d'alumine, 3 l d'eau, 3 kg de billes en acier de 15 mm de diamètre pendant 50 h), un traitement à l'acide suivi de lavages pour éliminer le fer (60 à 120 cm³ d'acide chlorhydrique avec circulation de vapeur pendant 24 h suivi de lavages par décantation). Les ions fixés à la surface de l'alumine assurent la stabilité de la suspension.

Pour étudier le retrait des poudres d'alumine en fonction de ce traitement, nous avons utilisé comme matières premières une poudre d'alumine électrofondue (I) et une poudre d'alumine calcinée (III). Après traitement, on a ainsi obtenu les poudres (II) et (IV). La figure 34 donne les diagrammes de diffraction d'électrons obtenus sur les poudres (I) et (II). Ces diagrammes sont identiques; on leur a joint le diagramme d'une hydrargilite comme terme de comparaison. On constate ainsi que la couche modifiée à la surface des grains de la poudre qui assure la stabilité de la suspension est d'une épaisseur de l'ordre de quelques molécules qui ne peut dans ce cas être décelée par diffraction électronique.

Les courbes de déshydratation à la thermobalance des poudres (I) et (II) sont identiques. De plus, la courbe de déshydratation de la poudre (III) qui, contrairement à la poudre (II) ne prend pas de retrait, correspond à une perte de poids supérieure à celle de la poudre (II). La formation d'un gel d'alumine à la surface de la poudre intervenant pour déterminer le retrait, doit donc être considérée comme un facteur d'ordre secondaire.

Les granulométries de ces poudres ont été déterminées par leurs courbes de sédimentation au moyen du dispositif préconisé par M. N'guyen Thien Chi [21]. Le tableau suivant résume les résultats de ces mesures en fonction du retrait observé sur les agglomérés obtenus sous une pression de 1000 kg : cm² après un traitement thermique de 1 h à 1400°. On a joint aux quatre poudres précédentes deux autres alumines (V et VI) présentant comme les précédentes la structure de l'alumine α et qui, comme les poudres (I) et (III), ont été utilisées directement sans subir le traitement correspondant au procédé Schwerin.

Les granulométries des poudres (II) et (IV) résultant du traitement par le procédé Schwerin des poudres (I) et (III) montrent une modification très nette de la granulométrie de la poudre initiale. La teneur en gros grains diminue et l'on voit apparaître un retrait à 1400° quand la teneur en grains au-dessous de 3 μ atteint 75 %. L'absence de retrait de l'alumine VI confirme le rôle d'une teneur élevée en gros grains dans les alumines (I) et (III).

8.2.5. INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE LA POUDRE INITIALE SUR LE RETRAIT. — Les premières constatations montrent que la granulométrie et la forme cristalline de la poudre soumise au frittage interviennent l'une et l'autre pour déterminer le retrait de l'échantillon.

Nous avons étudié, en collaboration avec M. Devaux [22] ces deux variables sur les produits frittés à base de magnésie. Pour la magnésie précédemment décrite permettant d'obtenir, après un traitement thermique de 8 h à 1420°, l'étanchéité

céramique, l'examen par diagramme X en retour permet de déterminer l'ordre de grandeur des dimensions des cristallites de 0,1 μ (magnésie dite M).

Une seconde magnésie hydratée dite R calcinée à 1000° est caractérisée par un grain plus gros de

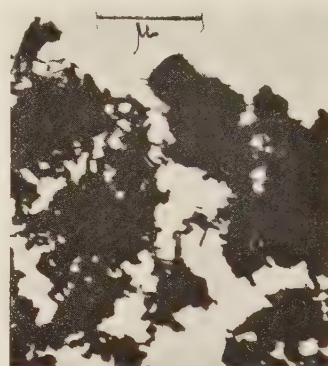


Fig. 35 a. — Magnésie M.

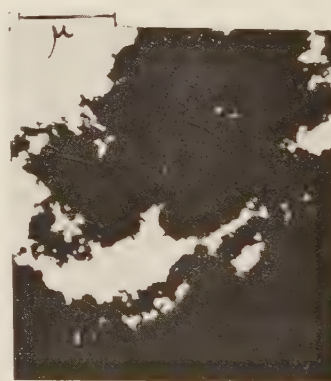


Fig. 35 b. — Magnésie R.

l'ordre de 0,2 à 0,5 μ . L'examen des deux poudres au microscope électronique permet de confirmer cette différence (fig. 35), d'autant plus que l'on observe, dans l'appareil lui-même, l'agglomération des grains de la magnésie M. Le même traitement thermique de 8 h à 1420° correspond alors, toutes choses égales d'ailleurs, à un retrait de 3 % de

Granulométrie.

Numéro de la poudre.	Dimensions des grains en μ .															Retrait linéaire 1 heure à 1400° (%).
	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	
(I).....	—	15	17	14	13	13	10	5	10	3	—	—	—	—	—	0
(II).....	—	13	40	22	13	6	4	1	1	2	—	—	—	—	—	2
(III).....	—	5	6	25	26	9	8	5	5	4	4	3	2	—	—	0
(IV).....	—	50	25	11	7	3	2	1	0,5	0,5	2	—	—	—	—	10
(V).....	—	5	5	3	12	26	40	9	—	—	—	—	—	—	—	6.8
(VI).....	—	0,5	0,5	2	3	4	3	3	6	11	16	16	15	8	7	0



Fig. 35 c.

l'aggloméré, alors que celui-ci était de 24 % pour la magnésie M. Il faut atteindre pour la magnésie R une température de 1850° pour obtenir l'étanchéité céramique avec un retrait de 19 %.

Des variations des dimensions du cristallite de

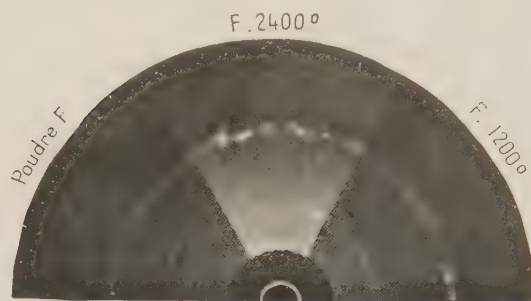


Fig. 35 d.

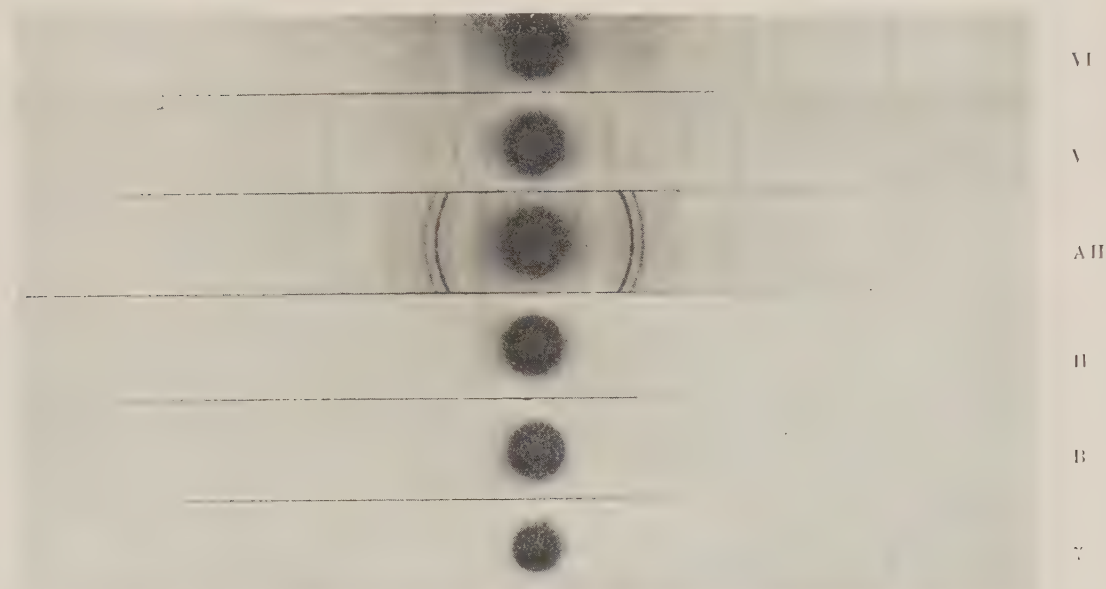


Fig. 36 a. — Diagramme de Debye Scherrer des aluminés VI, V, AH, H B et γ .

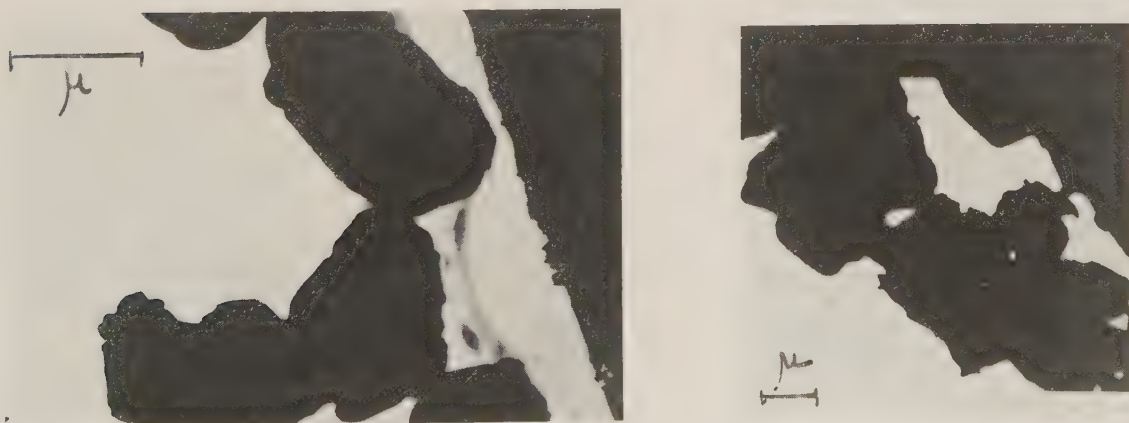


Fig. 36 b. — Poudre d'alumine V.

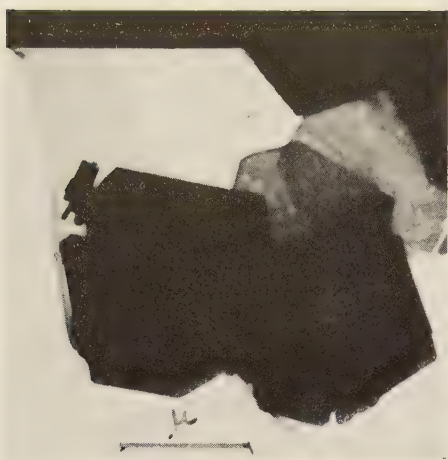


Fig. 36 c.
Poudre d'alumine γ .

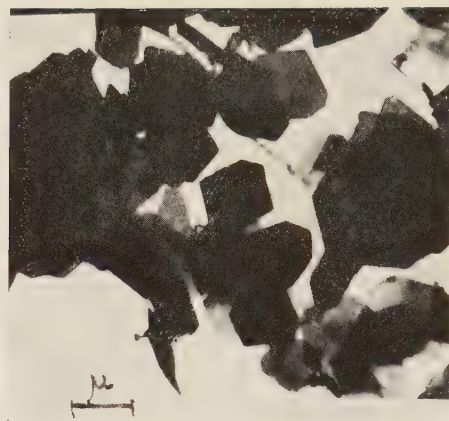


Fig. 36 d.
Poudre de boehmite.

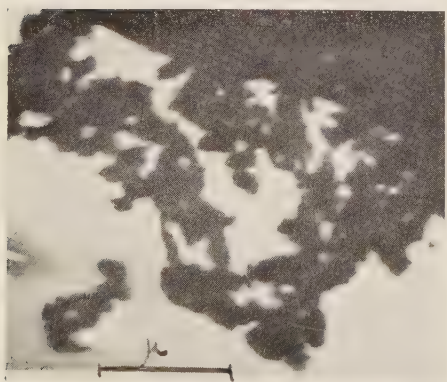
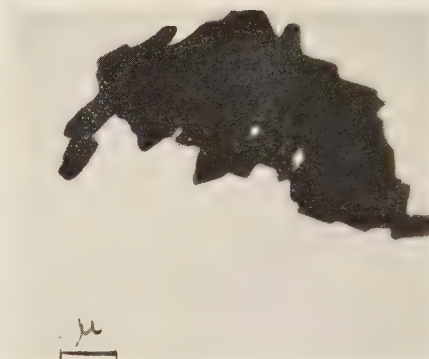


Fig. 36 e.
Poudre
d'hydrargillite.

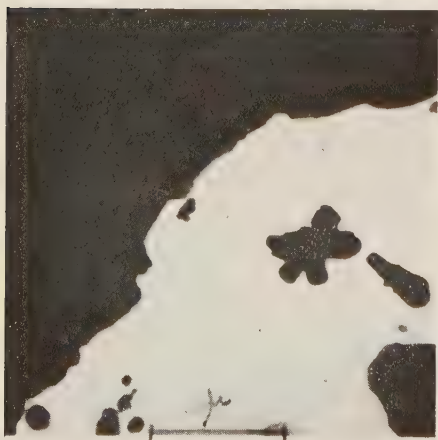
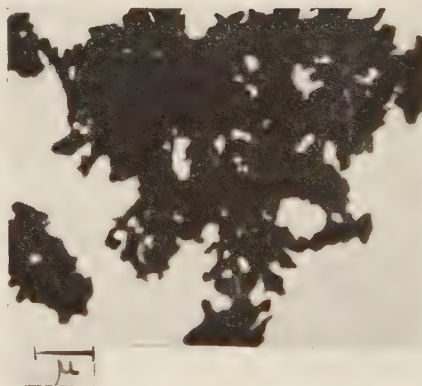
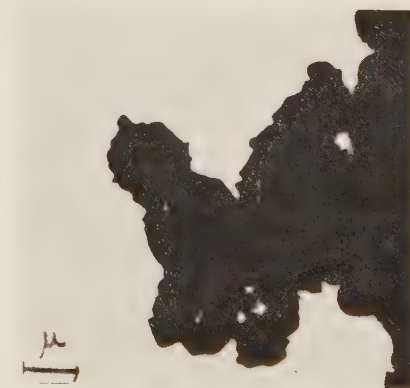


Fig. 36 f.
Poudre
d'alumine amorphe.



l'ordre du $1/10^e$ de micron peuvent donc entraîner des variations du retrait de l'ordre de 20 %. Ceci explique l'empirisme inévitable qui fait tenir pour différentes en céramique, sans en préciser la raison, des matières premières de composition chimique identique, mais d'origine chimique ou géologique différente.

La magnésie fondue sans retrait dite F montre cependant par diagramme X en retour une augmentation des dimensions du cristallite à 2400° (fig. 35 d), sans que celle-ci se traduise par une variation des dimensions de l'échantillon. Cependant, si l'on élimine de la composition de la poudre les grains les plus gros, l'aggloméré prend alors un certain retrait.

On peut interpréter ces résultats par la seule mobilité des couches superficielles, d'autant plus intense que la poudre initiale est plus fine, sans que se soit produit le remaniement de la masse du réseau cristallin proprement dit. On voit que cette mobilité des couches superficielles peut suffire à assurer l'étanchéité céramique à des températures d'autant plus éloignées du point de fusion, que le grain est lui-même plus fin.

Nous avons cherché à préciser l'importance de la destruction d'un hydrate défini et d'une transformation cristalline par rapport à la granulométrie de la poudre dans le frittage de l'alumine en utilisant une gamme d'alumines (1).

Ces alumines ont été définies par leur structure (diagramme de Debye Scherrer) par leur granulométrie (sédimentation et examen au microscope électronique (fig. 36 a, b, c, d, e, f) ainsi que par les dimensions des cristallites donnés par les diagrammes X en retour [diagramme X en retour avant et après traitement thermique (fig. 37 a, b)].

Le retrait céramique a été déterminé à 1380° , et à 1780° , température correspondant à l'étanchéité céramique plus ou moins parfaite des divers échantillons.

Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau de la page 45.

La teneur en impuretés est d'autant plus faible que la température d'effondrement de l'échantillon sous son propre poids, mesuré au pyromètre de Ribaud, est plus voisine du point de fusion théorique. Pour les alumines étudiées, on constate ainsi que seule l'alumine préparée par électrofusion contient une teneur relativement élevée en impuretés. Or cette dernière est la plus difficile à fritter. Ce n'est donc pas le facteur « impuretés chimiques »

qui intervient dans les expériences pour abaisser la température de frittage.

Pour une température relativement basse comme 1380° , le retrait est pratiquement commandé par les dimensions du grain initial et l'on trouve nettement marquée la différence entre les

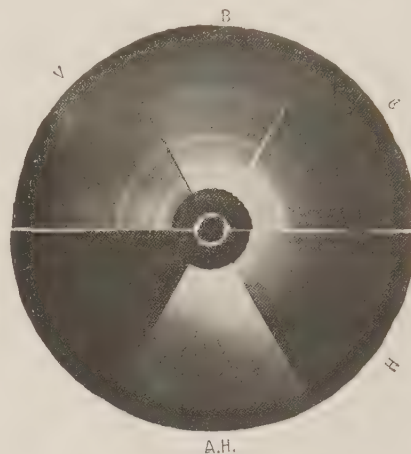


Fig. 37 a. — Diagramme X en retour des poudres des alumines V, B, γ , H, AH.

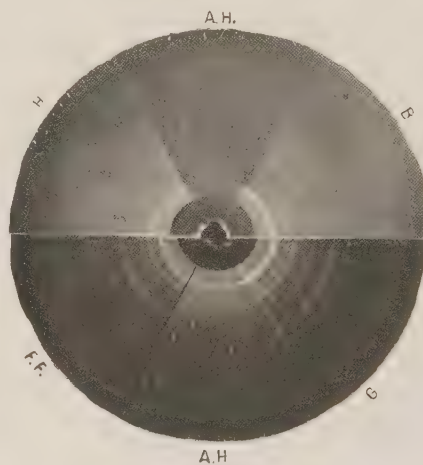


Fig. 37 b. — Diagramme X en retour des agglomérés des mêmes poudres après traitement à 1780° .

alumines dont le grain est de l'ordre de $1/10^e$ de micron et celles dont le grain est de l'ordre de quelques microns.

L'emploi d'un hydrate comme la boehmite, de l'alumine γ et du corindon V ne montre pas un rôle marqué de ces différences de structure pour des dimensions des cristallites qui sont relativement voisines tant pour la poudre initiale que pour le produit fritté.

Cependant, les différences de retrait provenant de la granulométrie initiale tende à s'atténuer quand

(1) Préparées par la Société Pechiney et que je dois à l'obligeance de M. Frèrejacques.

croît l'agitation thermique. La grande porosité du corindon VI montre le rôle toujours prépondérant de la mobilité des couches superficielles et leur rôle essentiel dans l'étanchéité de la poudre réfractaire frittée.

En pratique, pour obtenir l'étanchéité céramique

8.3. TEMPÉRATURE D'ÉTANCHÉITÉ CÉRAMIQUE CARACTÉRISÉE PAR LA FORMATION D'UNE PHASE VITREUSE. — Le plus souvent, l'étanchéité céramique est la conséquence de la formation d'une phase vitreuse.

Matière première.	Transformations cristallines	Dimensions			Retrait linéaire		Dimensions moyennes des cristallites à 1780° (μ).
		des grains (sédimentation).	des grains (microscope électronique) (μ).	moyennes des cristallites (diagramme X en retour).	à 1380° (%).	à 1780° (%).	
Corindon VI.....	Néant	Jusqu'à 15 μ	—	—	0	10,4 aggloméré poreux	—
Corindon V.....	Néant	3 à 6 μ	2 à 5	5 μ	6,8	26 aggloméré étanche	10
Alumine γ.....	γ → α	Flocule	1 à 4	< 5 μ	7	29,2 aggloméré étanche	10
Boehmite B.....	B → γ γ → α	Flocule	0,5 à 3	< 5 μ	7	28,2 aggloméré étanche	10
Hydrargilite H...	H → γ γ → α	1 et 4 μ	0,3	Très fin	21	31,2 aggloméré un peu poreux craquelé	25-50
Alumine } AH... amorphe }	AH → γ γ → α	< 2 μ	0,3	Très fin	22	36,4 aggloméré étanche craquelé	≥ 100

Pour tous ces échantillons, à l'exception du corindon VI la diffraction électronique montre l'existence d'une couche superficielle très finement cristallisée dont les dimensions du cristallite moyen sont de l'ordre de 0,01 μ. La teneur en alumine des produits anhydres est au moins égale à 99 %, et la diffraction électronique ne révèle pas la présence d'impuretés superficielles.

Analyse spectrographique des aluminés.

Alumine.	Fe.	Ca.	Na.	Mg.
V.....	Très faible	Traces	Très faible	Traces
γ.....	Faible	»	»	Faible
B.....	»	»	Traces	Très faible
H.....	»	»	Très faible	»
AH.....	»	»	»	»

d'un oxyde fritté, la granulométrie de la poudre utilisée et la pression d'agglomération (correspondant à une certaine densité de la répartition de la poudre dans l'aggloméré) détermineront la température nécessaire pour obtenir un retrait correspondant à la fermeture des pores de l'échantillon.

Celle-ci mouille les grains solides et assure la cohésion et l'étanchéité de l'aggloméré après cuisson d'une manière analogue au solide organique fusible dans un aggloméré cru. Le verre formé subit l'affinage, joue un rôle dissolvant ou se devitrifie suivant la nature des grains solides avec lesquels il est en

contact, mais continue d'assurer l'étanchéité tant que ne se produit pas la déformation de l'aggloméré sous son propre poids.

Résultant d'une réaction entre solide, la phase vitreuse doit dépendre, non seulement de la température maximum de cuisson, mais du temps pendant lequel est maintenue cette température, la réaction se poursuivant par diffusion. On peut donc le plus souvent assurer l'étanchéité en maintenant un temps plus long une température maximum de cuisson plus basse en évitant ainsi la formation de la phase vitreuse dans les seules zones superficielles de l'échantillon. Dans le cas contraire, en effet, les produits volatils résultant de la formation de la phase vitreuse au centre de l'échantillon voient leur départ freiné par la couche vitreuse superficielle, formée antérieurement et ne peuvent la traverser sans déterminer le boursoufflement de cette couche de forte viscosité.

Nous avons constaté que le domaine des températures dans lesquelles une phase vitreuse assure l'étanchéité céramique varie avec la densité de la répartition des grains de la poudre dans l'aggloméré. La réaction entre les surfaces des grains des divers constituants se développe en effet d'autant plus rapidement que le nombre des surfaces en contact est plus important.

On a vu précédemment que la lubrification plus ou moins parfaite résultant d'addition de produits organiques, modifiait le retrait d'un échantillon en fonction d'une plus ou moins grande densité de la répartition des grains dans l'aggloméré. Nous avons constaté que celle-ci a pour conséquence des variations correspondantes de la température minimum assurant l'étanchéité céramique lorsque se produit la formation d'une phase vitreuse.

Par exemple, en utilisant une composition à base d'oxyde de titane, d'argile et de CO_3Ba , après agglomération sous une pression de $300 \text{ kg}:\text{cm}^2$, l'emploi de lubrifiants organiques plus ou moins efficaces a pour conséquence des variations notables de la température minimum correspondant à l'étanchéité. La substitution du liant lamellaire à l'urée entraîne, par exemple, une chute de cette température de 1380 à 1360° pour la même composition frittée.

Le même phénomène peut se produire au sein d'un seul échantillon en fonction des variations de la densité de la répartition des grains au sein de l'échantillon lui-même. C'est, par exemple, ce qui tend à se produire dans un échantillon pressé caractérisé par des différences d'épaisseur trop marquées (fig. 38). L'emploi d'un piston comportant un relief

accusé, entraîne des pressions plus élevées et, par suite, une densité de la répartition des grains de la poudre plus forte dans les parties de l'échantillon de plus faible épaisseur. Pour la même composition que précédemment, en fonction de ces différences de pression sur une même pièce, on mesure une température, correspondant à l'étanchéité pour les parties

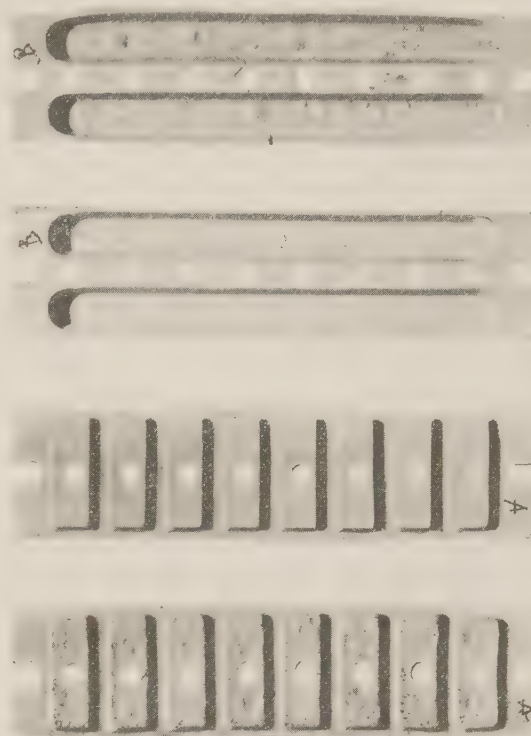


Fig. 38. — Surcuit résultant d'une plus grande densité de la répartition des grains au sein d'un même échantillon dans les parties de faible épaisseur.

La figure montre les surfaces où se trouve localisé ce défaut sur les deux faces de l'échantillon reproduites à côté de celles d'un échantillon sans défaut encore poreux.

de faible épaisseur, inférieure de 50° à celle des parties plus épaisses.

L'étude d'un tel échantillon permet de mettre en évidence non seulement le déplacement de la température minimum d'étanchéité, mais une variation correspondante du domaine des températures assurant l'étanchéité.

L'expérience montre, en effet, qu'il est impossible d'obtenir l'étanchéité dans la totalité du volume de l'échantillon. Les parties les plus denses sont étanches alors que les parties de plus forte épaisseur sont encore poreuses, ou les parties de faible épaisseur sont déjà surcuites quand la porosité des parties épaisses persiste encore.

D'autre part, la plus grande densité de l'échantillon dans les zones de faible épaisseur entraîne une formation plus rapide de la phase vitreuse. Le départ du gaz carbonique libéré par la destruction du CO_3Ba lors de la formation de la phase vitreuse n'est pas encore effectué que la formation d'une partie seulement de la phase vitreuse s'oppose déjà à son départ. Ce défaut ne peut être évité que dans une zone étroite des températures correspondant à une variation de 10° au-dessus de la température minimum d'étanchéité ou à un court palier de 10 mn à cette température. D'autre part, les zones de plus faible densité sont encore étanches pour une température supérieure de 30° à leur température minimum d'étanchéité et peuvent supporter sans surcuit un palier de 30 mn à cette température. La chute de la température minimum d'étanchéité, correspondant à une composition donnée, entraîne, par conséquent, un domaine plus étroit des températures entre lesquelles peut être assurée l'étanchéité.

Le phénomène est ici rendu particulièrement sensible par la décomposition aux températures élevées du carbonate de baryum. Mais il présente un caractère tout à fait général; une formation plus rapide de la phase vitreuse due à une plus grande densité de la répartition des grains de la poudre dans l'aggloméré a pour conséquence une température minimum d'étanchéité plus faible, en même temps qu'un domaine des températures d'étanchéité plus étroit.

CONCLUSIONS.

A. Étude du traitement mécanique.

La mise en forme des produits céramiques, antérieurement au traitement thermique s'effectue par diverses techniques, le coulage, le moulage et le filage sous pression, et, enfin, le travail sur le tour du potier. Le développement de la céramique moderne conduit à utiliser de nouvelles matières premières, qui ne se prêtent pas comme les argiles, à ces méthodes de mise en forme.

Schwerin a décrit une méthode générale qui permet d'appliquer la technique du coulage aux poudres minérales non plastiques. Nous avons étudié et mis au point trois nouveaux procédés qui permettent le traitement céramique des poudres non plastiques.

1^o Le premier procédé s'applique à la technique du moulage sous pression. Après mouillage des grains de la poudre à agglomérer par un solide organique

fondu comme l'urée, la pression exercée sur ces grains entourés d'un film solidifié par refroidissement, assure la cohésion de l'aggloméré. L'effet de la pression est d'établir des contacts entre les surfaces des grains de la poudre, dont les interstices sont remplis par le solide organique, qui apporte une certaine déformation plastique. Le solide organique fond à nouveau pendant le traitement thermique. Son élimination, pour une élévation assez lente de la température, s'effectue par capillarité à la surface de l'aggloméré en raison de sa tension de vapeur, sans détruire les contacts établis entre les surfaces des grains pendant l'agglomération. Le frittage de la poudre se développe à partir de ces contacts aux températures croissantes.

Nous avons constaté que la pression d'agglomération qui produit le tassement de la poudre entraîne simultanément un déplacement latéral des grains de la poudre à partir de la surface du piston vers les parois du moule. Ces deux phénomènes ont pour conséquence des frottements sur les parois du moule qui déterminent des zones où la densité de la répartition de la poudre dans l'aggloméré est plus forte. L'air qui n'a pu s'échapper est localisé dans les zones de faible densité. L'épaisseur de l'échantillon est ainsi limitée par l'importance des frottements développés pendant l'agglomération. Ceux-ci entraînent des variations dans la densité de la répartition des grains de la poudre au sein d'un aggloméré géométriquement défini; les variations de retrait correspondantes sont l'origine de la plupart des défauts de fabrication observés dans l'industrie céramique, et celle des métaux frittés.

2^o Le second procédé s'applique à la fois aux techniques de façonnage par moulage et filage sous pression. Le solide organique est alors remplacé par un gel organique. Dans ces conditions, la thixotropie du gel a pour conséquence de créer des frottements plus faibles entre les parois et la poudre dont on veut assurer la mise en forme. Un retour rapide à l'état rigide du gel thixotrope permet de recueillir les objets sans déformation à la sortie de la filière. Leur cohésion est encore accrue par repos lorsque la thixotropie disparaît. Des frottements internes plus faibles entraînent une plus grande plasticité du mélange que celle obtenue par le procédé précédent. La thixotropie du mélange croît elle-même avec la pression et tend à diminuer les frottements. L'étude du rôle du vide dans le traitement des suspensions argileuses nous a conduit à constater que le travail sous vide permet la condensation de la vapeur d'eau saturante dans les zones de frottements maxima et le filage sous des pressions plus faibles.

3° Nous avons montré la nécessité de la présence d'une structure lamellaire dans les compositions travaillées sur le tour de potier. Le troisième procédé est, par suite, caractérisé par l'addition d'un liant lamellaire organique à la poudre dont on veut effectuer le façonnage. La structure lamellaire est introduite par l'emploi du stéarate de triéthanolamine, de préférence en présence d'un excès de triéthanolamine. Le caractère lamellaire diminue encore les frottements et, par suite, permet la mise en forme des poudres non plastiques sous des pressions plus faibles que les procédés précédents.

Le stéarate de triéthanolamine donne, en outre, des suspensions aqueuses caractérisées par un domaine étendu de stabilité en présence d'un excès de triéthanolamine. Cette suspension permet le travail sur le tour des poudres non plastiques. Pour éviter la déformation de l'aggloméré, résultant de la fusion d'un produit organique en teneur élevée pendant le traitement thermique, on doit diminuer l'addition d'élément lamellaire par l'emploi d'une solution de colle comme celle de givet. Il est plus facile de diminuer la teneur nécessaire en produit lamellaire en effectuant l'agglomération sous pression au moyen d'une descente hélicoïdale du piston. La rotation du piston pendant sa descente dans le moule permet d'assurer une orientation des éléments lamellaires parallèlement aux surfaces de l'aggloméré comme le travail sur le tour, et un remaniement continu des positions des grains qui assure une densité élevée de l'aggloméré sous de faibles pressions.

Cette extension des procédés de façonnage des poudres non plastiques par une synthèse progressive des propriétés des argiles permet de définir ces dernières comme des corps hygroscopiques, de structure lamellaire, donnant avec l'eau des suspensions stables, thixotropes, dont la cohésion croît pour des teneurs en eau décroissantes. Les différentes techniques céramiques de mise en forme de l'objet avant cuisson ne font donc pas nécessairement appel à la totalité de ces propriétés. Un certain nombre de controverse sur les causes de la plasticité de l'argile ont leur origine dans une conception de la plasticité négligeant la variété de ces techniques.

B. Étude du traitement thermique.

1° Ces nouveaux procédés de mise en forme nous ont permis l'étude des phénomènes qui se produisent pendant le traitement thermique dans des conditions où la composition de la poudre et sa structure cristalline peuvent être arbitrairement choisies. D'autre part, l'opération du séchage est

supprimée ainsi que la diminution du volume de l'échantillon avant le traitement thermique qui lui correspond. Le séchage proprement dit des pâtes argileuses et le retrait qui l'accompagne entraînent la mise en contact des surfaces lamellaires par les forces capillaires croissant avec l'élimination progressive de l'eau contenue dans l'échantillon.

L'emploi des procédés d'agglomération décrits ne donne pas lieu à un phénomène similaire. Les grains de la poudre sont mis en contact dès l'agglomération et la forme obtenue est soumise directement au traitement thermique pendant lequel se produit l'élimination des produits volatils. Le séchage et l'élévation plus ou moins rapide de la température pendant le traitement thermique sont, l'un et l'autre, susceptibles de modifier le retrait, mais suivant un mécanisme inverse. Le séchage des suspensions argileuses correspond, en effet, à une diminution du volume primitif résultant de la mise en forme, alors que nous avons montré que dans les procédés d'agglomération décrits l'élimination des produits volatils tend, en fonction de la pression des produits gazeux formés, à détruire les contacts primitivement établis. L'augmentation de volume après l'agglomération correspondant à ce phénomène a pour conséquence un retard dans les réactions entre solides qui déterminent le retrait et, par suite, un retrait final plus faible pour une même température maximum. Les conditions optima du travail céramique imposent en fonction de ces phénomènes une chauffe lente et progressive jusqu'à l'élimination totale des produits volatils. Nous avons constaté l'avantage que présente la fusibilité de l'addition organique, dont l'élimination peut alors s'effectuer en raison de sa tension de vapeur à la surface de l'aggloméré par capillarité; pour une chauffe assez lente, le cheminement progressif du produit fondu jusqu'à cette surface évite une pression interne due aux éléments gazeux.

2° L'étude du traitement thermique des agglomérés obtenus par le moyen de ces nouveaux procédés d'agglomération nous a permis de mettre en évidence que le retrait de l'aggloméré est fonction de la densité de la répartition des grains dans le volume qu'il occupe.

Le procédé d'agglomération choisi a pour conséquence une densité de cette répartition d'autant plus élevée que le caractère lubrifiant du liant est lui-même plus marqué. Les frottements plus faibles qui en résultent agissent dans le même sens qu'une pression d'agglomération plus élevée, en entraînant, pour un même traitement thermique, une diminution du retrait.

Au sein d'un même aggloméré, toute irrégularité de la densité de la répartition des grains dans le volume de l'échantillon a pour conséquence une inégalité du retrait des zones ainsi différenciées. Les tensions qui résultent de ces inégalités de retrait sont, elles-mêmes, d'autant plus élevées que le retrait est lui-même plus grand. Les frottements qui se développent pendant la mise en forme et, éventuellement, la localisation de l'air dans l'aggloméré créent une dissymétrie dans la répartition des grains qui tend à faire apparaître un défaut de fabrication, en détruisant le rapport d'homothétie qui règle les dimensions de l'aggloméré avant et après le traitement thermique.

3° L'étanchéité est fonction du retrait et correspond à un domaine des températures dans lequel le traitement thermique assure la réalisation de cette propriété.

Le retrait et les dimensions des cristallites obtenus par frittage sont d'autant plus grands que les dimensions des cristallites de la poudre initiale sont plus petites. En négligeant les variables introduites par l'agglomération, on peut conclure que l'existence d'une structure cristalline, initiale différente de la structure finale résultant du frittage, est une variable secondaire du comportement céramique du produit fritté; tout se passe comme si intervenait seule la mobilité des couches superficielles; les différences

considérables résultant des variations des dimensions des cristallites de la poudre tendent à s'atténuer partiellement quand les températures croissantes déterminent un renouvellement de plus en plus rapide des couches superficielles.

4° Lorsque l'étanchéité céramique est en même temps la conséquence de la formation d'une phase vitreuse, nous avons constaté que le domaine des températures correspondant à l'étanchéité se déplaçait en suivant les lois réglant les réactions entre solides.

Toutes choses égales d'ailleurs, la formation de la phase vitreuse est d'autant plus rapide que la densité de la répartition des grains de la poudre dans l'aggloméré est plus grande, car les surfaces en contact sont alors plus nombreuses. La formation plus rapide de la phase vitreuse entraîne une température alors plus basse d'étanchéité céramique, mais aussi plus proche de la température pour laquelle le développement de la phase liquide entraîne l'effondrement de l'échantillon sous son propre poids. Par suite, le domaine des températures minima et maxima entre lesquelles est assurée sans déformation l'étanchéité céramique est d'autant plus étroit, et la température minimum d'étanchéité est d'autant plus basse, que la densité de la répartition des grains du mélange des poudres dans un même volume de l'aggloméré est elle-même plus grande.

BIBLIOGRAPHIE.

1. LE CHATELIER, *Silice et silicates*. Hermann, éditeur; Paris, 1914.
2. F. SINGER, *Verres et réfractaires*, juin 1947, p. 18.
3. SCHWERIN, Brevets allemands n° 274-039 du 15 janvier 1910 et n° 274-044 du 16 janvier 1910.
4. W. SPRING, *Annales de Chimie et Physique*, 5^e série, t. 22, p. 170.
5. F. VIOLET et R. LECUIR, *Annales de Radio-électricité*, t. I, n° 3, janvier 1946, p. 243-255.
6. FREUNDLICH, *Journal of the Society of Chemical industry*, t. 128, 20 juillet 1934.
7. R. LECUIR, *C. R. Acad. Sc.*, t. 219, 6 novembre 1944, p. 454-455.
8. R. LECUIR, *C. R. Acad. Sc.*, t. 220, 5 mars 1945, p. 118-120.
9. M^{lle} A. POCKEL, *Kolloid Zeitschrift*, t. 1, 1933, p. 62.
10. F. VIOLET et R. LECUIR, *Annales de Radioélectricité*, t. 2, n° 8, avril 1947, p. 133-137.
11. F. SAUERWALD, *Z. Metall. Kde.*, t. 16, 1924, p. 41-46.
12. R. LECUIR, *C. R. Acad. Sc.*, t. 226, 12 janvier 1948, p. 191-193.
13. M. BALCHIN, *Vestn. Metalloprom.*, n° 17, 1936, p. 87-120; n° 18, p. 82-99.
14. DAUBRÉE, *Études synthétiques de Géologie expérimentale*, Dunod éditeur, 1879, p. 407-419.
15. R. LECUIR, *C. R. Acad. Sc.*, t. 226, 26 janvier 1948, p. 347-349.
16. LUCAS, *Clay Worker*, mars 1946.
17. R. LECUIR, *C. R. Acad. Sc.*, t. 223, 21 octobre 1946, p. 637-638.
18. R. LECUIR, *C. R. Acad. Sc.*, t. 225, 6 octobre 1947, p. 576-578.
19. R. LECUIR, *Colloque international des réactions dans l'état solide*, 1948 (*Bull. Soc. chim.*, t. 201, 1949, p. 198).
20. S. TAKVORIAN, *Le frittage et ses techniques* (Publ. de l'O.N.E.R.A., n° 23, 1949).
21. NGUYEN THIEN CHI. — *Métaux et corrosion*, juin 1948.
22. J. DEVAUX et R. LECUIR, *Congrès de Microscopie électronique*, Paris, septembre 1950.

Ce travail a, en outre, été l'objet des brevets suivants :

Brevet Français n° 976.576 du 24 avril 1942. *Société française radioélectrique*. Additions : n° 41.859 du 11 août 1944, n° 42.431 du 17 juillet 1945, n° 42.432 du 17 juillet 1945.

Procédés d'agglomération applicables aux matières céramiques ou autres et produits en résultant. Demande de Brevet Français n° 545.701 du 10 décembre 1947. *Compagnie générale de T. S. F.*

Procédé pour la fabrication d'articles en matière réfractaire basé sur l'utilisation d'un plastifiant artificiel.

Brevet Français n° 967.286 du 27 mai 1948. *Compagnie générale de T. S. F.*

Procédé de fabrication de masses céramiques plastiques à partir de corps lamellaires organiques.

Demande de Brevet français n° 483.110 du 9 septembre 1943. Addition n° 41.008 du 11 septembre 1943. *Société française radioélectrique*.

Fabrication de pièces céramiques étanches sans phase vitreuse.

Demande de Brevet Français n° 483.161 du 10 septembre 1943. *Société française radioélectrique*.

Nouveau procédé de fabrication de pièces céramiques.

Brevet Français n° 958.255 du 20 novembre 1947. *Compagnie générale de T. S. F.*

Matière céramique poreuse sans retrait à faibles pertes diélectriques.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Téchnique de l'émail en Chine du X^e au XII^e siècle.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 janvier 1951.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

A. CHÂTELET.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

J. SARRAILH.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

55, Quai des Grands-Augustins.

138049

Dépôt légal d'imprimeur, 1951, n° 679.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
138049 Quai des Grands-Augustins, 55.
